



Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

# Síntesis de catalizadores híbridos (MOFs-óxidos-nanopartículas metálicas) para la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**  
Máster en Química Sintética e Industrial  
Curso 2020-2021

**ALUMNA:** Amaya Echarte Villeras

**TUTORES:** Luis M. Gandía Pascual e Ismael Pellejero Alcázar



# CONTENIDO

---

Resumen .....	i
Abstract .....	ii
Abreviaturas .....	iii
Figuras.....	v
1    Introducción.....	1
1.1    Proceso fotocatalítico, CO <sub>2</sub> y semiconductores.....	1
1.2    Materiales adsorbentes: MOFs .....	4
1.2.1    Síntesis de MOFs.....	4
1.2.2    Los MOFs como fotocatalizadores.....	6
1.3    El proyecto: MOFox.....	9
2    Objetivos del trabajo .....	10
3    Técnicas y equipos .....	11
3.1    Difracción de rayos X (XRD) .....	11
3.2    Espectroscopía FT-IR con ATR .....	11
3.3    Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	12
3.4    Análisis textural.....	12
3.5    Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	13
3.6    Espectroscopía de reflectancia difusa.....	14
3.7    Evaluación de la actividad foto-termocatalítica .....	14
3.7.1    Preparación de la muestra y el equipo.....	16
3.7.2    Ensayo catalítico.....	16
4    Materiales y reactivos.....	17
5    Síntesis .....	18
5.1    Síntesis de MOFs de cobre.....	18
5.2    Síntesis de MOFs de níquel.....	20
5.3    Síntesis de MOFs de cobalto .....	24
5.4    Incorporación de TiO <sub>2</sub> .....	26

6	Resultados y discusión .....	28
6.1	MOFs de cobre .....	28
6.2	MOFs de níquel .....	33
6.3	MOFs de cobalto .....	37
6.4	Conclusiones de la caracterización de los materiales .....	41
6.5	Actividad foto-termocatalítica .....	42
7	Conclusiones .....	44
8	Bibliografía .....	45
9	Anexo .....	53
9.1	Reactivos .....	53
9.2	Tratamiento de datos, operaciones y cálculos .....	54
9.2.1	Tratamiento de datos y representación gráfica .....	54
9.2.2	Cromatografía de gases y actividad catalítica .....	54
9.3	Información adicional .....	56
9.3.1	MOFs de cobre .....	56
9.3.2	MOFs de níquel .....	59
9.3.3	MOFs de cobalto .....	67
	.....	70
9.3.4	Evaluación de la actividad foto-termocatalítica .....	71

## RESUMEN

---

La captura y utilización del CO<sub>2</sub> es una de las líneas estratégicas a seguir para lograr el desarrollo de una economía de bajas emisiones de carbono. Dentro de las múltiples vías de actuación para intentar alcanzar este objetivo, este trabajo se centra en el desarrollo de nuevos fotocatalizadores para la conversión catalítica de CO<sub>2</sub> a combustibles renovables. La idea de trabajo se basa en la síntesis de un material multifuncional que aúne buenas propiedades de adsorción del CO<sub>2</sub> y que actúe como catalizador de fotorreducción de dicho gas. Con este objetivo se han sintetizado distintos materiales híbridos MOF-óxido-metal. Los MOFs (*metal organic frameworks*) que aportan la porosidad necesaria para una buena adsorción del CO<sub>2</sub> se han sintetizado utilizando el ligando orgánico ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico y óxidos de cobre, níquel y cobalto, empleando la técnica de siembra reactiva (*reactive seeding*) para llevar a cabo la síntesis. Estos precursores metálicos fueron seleccionados por su alta actividad como catalizadores de hidrogenación. Por último, se ha incorporado TiO<sub>2</sub> como material fotoactivo para mejorar la interacción de la luz con el material. Para la caracterización de los materiales se han utilizado las siguientes técnicas: XRD, adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, espectroscopía FT-IR con ATR y de absorción UV-Vis por reflectancia difusa, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica (TEM, SEM, STEM y EDX).

Mediante la estrategia de siembra reactiva, a partir de CuO, en condiciones suaves de reacción (50 °C, presión atmosférica y medio acuoso) se han obtenido híbridos de CuO/HKUST-1 con un alto grado de cristalinidad y porosidad. En el caso del NiO se necesitan mayores temperaturas (150 °C) para reaccionar, dando lugar a compuestos con valores de superficie específica relativamente bajos (<100 m<sup>2</sup>/g) cuyos patrones de difracción no han permitido identificar ninguna estructura. Empleando mezclas de NiO y nitrato de níquel en etanol se han sintetizado híbridos MOF-NiO con mayor superficie específica, pero con menor cristalinidad. En el caso de CoO, se ha logrado sintetizar en medio acuoso un MOF muy similar al obtenido a partir de cloruro de cobalto, aunque con los valores de superficie específica más bajos de entre todas las muestras analizadas. Ajustando la cantidad de dicho reactivo, se ha logrado el correspondiente híbrido MOF/CoO. Finalmente, el tratamiento con isopropóxido de titanio de los híbridos sintetizados ha permitido envolverlos en una capa rugosa de TiO<sub>2</sub>, provocando el desplazamiento de las bandas de absorción UV-Vis hacia regiones del espectro menos energéticas.

Se ha comprobado que la presencia de óxidos metálicos en los MOFs favorece el proceso de reducción del CO<sub>2</sub> a metano cuando se hace pasar una corriente controlada de H<sub>2</sub> y dióxido de carbono sobre los catalizadores sintetizados. El rendimiento a CH<sub>4</sub>, tanto en presencia como en ausencia de luz, aunque ha sido bajo, aumenta al incorporar TiO<sub>2</sub>. El material híbrido MOF-NiO-TiO<sub>2</sub> ha resultado ser la muestra más activa. Se espera que, mediante un tratamiento de reducción de los materiales, puedan mejorarse los rendimientos obtenidos.

## ABSTRACT

---

The CO<sub>2</sub> capture and utilization is one of most important strategic lines followed to achieve the development of a low-carbon economy. Within the multiple ways to reach this objective, this work focuses on the development of new photocatalysts for the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to renewable fuels. The working idea is based on the synthesis of a multifunctional material that combines good CO<sub>2</sub> adsorption properties as well as a good photocatalytic reduction behavior.

In order to achieve this objective, different hybrid MOF-oxide-metal materials have been synthesized. The MOFs (metal organic frameworks) that provide the necessary porosity for a good adsorption of CO<sub>2</sub> have been synthesized following the reactive seeding technique using the organic ligand 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and copper, nickel, and cobalt oxides as reaction nutrients. These metallic precursors were selected for their high catalytic capacity for CO<sub>2</sub> reduction. Finally, TiO<sub>2</sub> has been added as a photoactive material to improve the interaction of light with the materials. Samples have been characterized in terms of their porosity, optical, thermal, and structural properties.

Reactive seeding of CuO has produced HKUST-1 of high porosity and crystallinity. NiO requires stronger reaction conditions and presents small values of specific surface area. MOF-NiO hybrid materials have been obtained mixing nickel nitrate and NiO in ethanol. CoO in water leads into a MOF with similar properties of that obtained through reported procedures giving products with no porosity.

These hybrid materials can react with titanium isopropoxide, which forms a shell of TiO<sub>2</sub> covering the MOF. The incorporation of this material promotes the absorption of light in the visible range.

The reduction of carbon dioxide with H<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> is favoured when MOFs are decorated with metal oxides. The generation of methane increases when TiO<sub>2</sub> is part of the catalysts. The MOF-NiO-TiO<sub>2</sub> has rendered the best results among the synthesized materials. No photocatalytic activity has been detected in the experiments. A previous treatment of reduction of the materials is suggested to promote the activity of these hybrid materials as photocatalysts.

## ABREVIATURAS

---

Nombre	Significado
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i> (reflectancia atenuada total)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	Banda de conducción
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CuO-NPs	Nano partículas de óxido de cobre
CB	<i>Conduction band</i> (banda de conducción)
DMF	N, N-dimetilformamida
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetría diferencial de barrido)
DTG	Derivada de la curva TGA
E	Energía
e <sup>-</sup>	Electrón
Estq	Estequiométrico
EtOH	Etanol
Exc	Exceso
FT	<i>Fourier transform</i> (transformada de Fourier)
GC	Gas chromatography (cromatografía de gases)
h	Horas
h <sup>+</sup>	Hueco
H3TMA	Ácido trimésico o benceno-1,3,5-tricarboxílico
IR	Infrarrojo
L	Ligando
M	Metal
M:L	Proporción de moles de metal respecto a los moles de ligando
MeOH	Metanol
MOF	<i>Metal organic framework</i>
MNP	Nanopartícula metálica
NiO-NPs	Nanopartículas de óxido de níquel
NP	Nano partícula

ODS	Objetivo de desarrollo sostenible
PDMS	Polidimetilsiloxano
RS	<i>Reactive seeding</i> (siembra reactiva)
SCCM	<i>Standard cubic centimeters per minute (mL/min)</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (microscopía electrónica de barrido)
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i> (microscopía electrónica de transmisión de barrido)
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (detector de conductividad térmica)
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (microscopía electrónica de transmisión)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análisis termogravimétrico)
u.a.	Unidades arbitrarias
UV	Ultravioleta
VB	<i>Valence band</i> (banda de valencia)
Vis	Visible
W	<i>Water</i> (agua)
XRD	<i>X-ray powder diffraction</i> (difracción de rayos X)
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Frecuencia



## FIGURAS

Figura 1: Esquema del proceso fotocatalítico de reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O mediante un material semiconductor .....	2
Figura 2: Representación esquemática del proceso de síntesis solvotermal de MOFs a partir de sales inorgánicas de iones metálicos .....	5
Figura 3: Representación esquemática del proceso “reactive seeding” (RS) para la síntesis de MOFs a partir de óxidos metálicos seguido en este trabajo .....	6
Figura 4: Estructura cristalina de la celda unidad del MOF HKUST-1 vista en la dirección [100]. Código de colores: cobre azul, carbono marrón, oxígeno rojo e hidrógeno blanco. Imagen generada en el programa VESTA (39) .....	7
Figura 5: Estructura del MOF descrito en (44). Código de colores: cobalto azul, carbono marrón, oxígeno rojo e hidrógeno blanco. Imagen generada en el programa VESTA (39) .....	8
Figura 6: Resumen gráfico del proyecto MOFox.....	9
Figura 7: Representación esquemática de la disposición y de las distintas partes que componen el sistema para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras.....	15
Figura 8: De izquierda a derecha, imágenes del molde para curar el soporte de PDMS, soporte de PDMS y deposición de muestra Hkust-estq_W sobre el mismo.....	16
Figura 9: Imágenes de algunos de los productos obtenidos a partir de CuO-NPs y H3TMA. a) Hkust-estq_W b) Hkust-estq_Wa24 c) Hkust-excTMA_W d) Hkust-CuO_W e) Hkust-CuO-TiO <sub>2</sub> .....	19
Figura 10: Imágenes de a) sobrenadante y precipitado durante el lavado y centrifugado b) producto de reacción recuperado de la síntesis de 120NiO_W150.....	21
Figura 11: Proceso de síntesis solvotermal de 0NiO100Sal_EtOH a) H3TMA (ligando, superior) y nitrato de níquel hexahidratado (sal, inferior) b) Disolución de la sal en una parte del disolvente (EtOH) c) Disolución del ligando en la parte restante del disolvente d) Autoclave y recipiente de teflón e) Mezcla recuperada tras la reacción, antes del centrifugado f) Producto lavado y secado.....	22
Figura 12: Imágenes de algunos de los productos obtenidos a partir de mezclas de NiO-NPs y sal Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O como precursores metálicos y H3TMA como ligando. De izquierda a derecha 50NiO50Sal_WEtOH, 100NiO0Sal_EtOH, 75NiO25Sal_EtOH, 50NiO50Sal_EtOH y 25NiO75Sal_EtOH.....	23
Figura 13: Imágenes de los productos de síntesis solvotermal a) Fracción gruesa (izquierda, 0Comix100Sal_WDMF120-G) y ligera (derecha, 0Comix100Sal_WDMF120-L) b) 25Comix75Sal_WDMF120 c) 0CoO100Sal_WDMF175 y d) 100CoO_W175.....	25
Figura 14: Proceso de incorporación de titanía a partir de isopropóxido de titanio. a) 100 mg de MOF 25NiO75Sal_EtOH y mezcla de disolventes EtOH e isopropanol b) Mezcla de reacción en agitación y baño de hielo c) Producto lavado y seco .....	26

Figura 15: Muestras de MOFs distribuidas en los soportes de PDMS tras el experimento para la evaluación de la actividad fotocatalítica.....	27
Figura 16: a) Patrones de difracción de CuO, HKUST-1 y productos de síntesis RS a partir de CuO-NPs, Hkust-estq_W, Hkust-CuO_W y Hkust-CuO-TiO2 b) Espectros de absorción IR-ATR c) Espectros normalizados de absorción aparente por reflectancia difusa .....	28
Figura 17: Imágenes TEM de a y b) Hkust-CuO_W c) Hkust-CuO-TiO2. Imágenes SEM de d) Hkust-estq_W e) Hkust-CuO_W f) Hkust-CuO-TiO2.....	30
Figura 18: a) Difractogramas de NiO, H3TMA, muestras 100NiO_W150, 0NiO100Sal_EtOH, 25NiO75Sal_EtOH y 25NiO75Sal-TiO2(50) b) Difractogramas de las muestras obtenidas por RS de 100NiO_W150, 120NiO_W150 y 150NiO_W150, y difractogramas del MOF presentado en (77) (CCDC: 1933076, fórmula $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$ ) y polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .....	33
Figura 19: Imágenes a) STEM de 120NiO_W150 b) SEM DE 150NiO_W150 c) TEM y d) SEM de 25NiO75Sal_EtOH.....	34
Figura 20: Imagen STEM de 25NiO75Sal-TiO2(50).....	36
Figura 21: a) Patrones de difracción de los productos de RS a partir de CoO-NPs a 175 °C b) Espectros de absorción IR-ATR c) Espectros UV-Vis de absorción aparente normalizados .....	37
Figura 22: Imágenes STEM de a) 100CoO_W175 y b) 150CoO_W175.....	38
Figura 23: Resultados medios de flujo de $\text{CH}_4$ medidos en los experimentos de fotocatalisis .....	42

# 1 INTRODUCCIÓN

---

En la actualidad, gran parte de la energía se obtiene a partir de la quema de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural o el carbón (1). Como consecuencia, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera han aumentado considerablemente (2). Entre los inconvenientes asociados a este hecho destacan la alteración del ciclo natural del carbono, el cambio climático y el calentamiento global. Este escenario pone de manifiesto la necesaria transición hacia formas de energía más sostenibles y hacia la reducción de los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (3,4).

Se han propuesto distintas posibles soluciones, como la captura, el almacenamiento o la reducción química del dióxido de carbono. En concreto, la reducción química de este gas utilizando como fuente de energía la luz solar parece ser una estrategia muy prometedora: podría disminuirse su concentración atmosférica y, al mismo tiempo, estaría siendo aprovechado al transformarlo en sustancias de interés como metanol o metano entre otras (4–6), consiguiendo combustibles renovables neutros desde el punto de vista de las emisiones de carbono. Este planteamiento muestra cierta similitud con el proceso fotosintético propio de las plantas, en el que el CO<sub>2</sub> es reducido en presencia de agua y luz solar dando lugar a hidratos de carbono (7).

Esta transformación que de manera natural se lleva a cabo en la naturaleza parece sencilla, sin embargo, su reproducibilidad en el laboratorio conlleva una gran complejidad técnica.

## 1.1 PROCESO FOTOCATALÍTICO, CO<sub>2</sub> Y SEMICONDUCTORES

En la industria, muchos de los procesos catalíticos requieren de condiciones de temperatura y presión muy elevadas, lo cual supone un gran coste energético y económico. La fotocatálisis, empleando la radiación lumínica adecuada permitiría operar en condiciones más suaves y utilizando una fuente renovable de energía (luz y calor solar). La publicación de trabajos de investigación sobre este tema ha crecido exponencialmente en las últimas décadas, pues es un campo muy prometedor. Muchos de ellos tratan sobre el desarrollo de materiales semiconductores con capacidad de absorber radiación **UV-Vis** (ultravioleta-visible) (8).

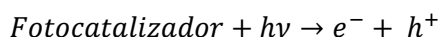
La transformación de un reactivo catalizada por un semiconductor con poder fotocatalítico es un proceso que consta de varias etapas (ver figura 1) (9):

- **Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador.** Para poder transformar el reactivo es necesario que éste establezca un buen contacto con la superficie del catalizador.
- **Absorción de luz** (energía lumínica) y **generación de cargas.** El catalizador semiconductor debe absorber fotones de energía igual o superior al “*band-gap*”. Este “salto de bandas” hace referencia a la diferencia energética entre la banda de conducción (**CB**) y la banda de valencia (**VB**).

También hay que tener en cuenta que el número de electrones promocionados es proporcional a la intensidad de la radiación incidente.

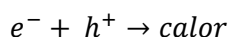
Idealmente se desea que la fuente de radiación sea el sol, formada por tan solo un 4% de radiación UV ( $\lambda < 400$  nm) y, aproximadamente un 53 % de radiación de longitudes de onda del espectro visible ( $400 < \lambda < 600$  nm, es decir entre 2,1 y 3,1 eV). Para poder aprovecharla, el *band-gap* del semiconductor debería corresponderse con estos rangos de energía.

En el proceso de excitación cada electrón ( $e^-$ ) de carga negativa que alcanza la CB deja un hueco ( $h^+$ ) de carga positiva en la VB. Esto puede esquematizarse del siguiente modo:



Donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente.

- **Separación y transferencia de cargas** ( $e^-$  y  $h^+$ ). Es crucial evitar la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  generados en la etapa anterior, pues supone la pérdida de energía en forma de calor.



Por tanto, los  $e^-$  y  $h^+$  han de separarse en el material semiconductor y dirigirse hacia las superficies del catalizador donde se adsorben los reactivos y, por tanto, donde tendrán lugar las reacciones (10).

- **Reacción de oxidación-reducción.** Las cargas generadas participan en las reacciones de oxidación-reducción de los reactivos. Como cualquier proceso red-ox, hay que tener en cuenta los potenciales electroquímicos de las semirreacciones, que dependen de los reactivos y las condiciones de reacción.
- **Desorción de los productos.** Al igual que ocurre con la adsorción, los productos fotogenerados deben ser desorbidos de la superficie del catalizador para liberar los puntos activos.

Cada una de estas etapas está influenciada por muchos parámetros. Por ejemplo, la temperatura y la presión juegan un papel importante en el proceso de adsorción-desorción, en la difusión de reactivos y productos sobre en el catalizador, en la velocidad de reacción, etc.

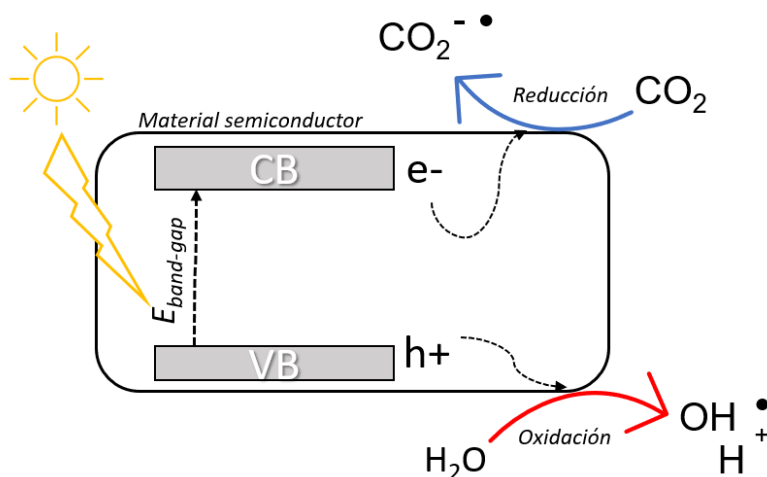


Figura 1: Esquema del proceso fotocatalítico de reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  mediante un material semiconductor

El  $\text{CO}_2$  es un gas que termodinámicamente resulta muy estable a temperatura ambiente. Para su transformación es necesario activarlo, ya sea con luz, calor o por acción de un catalizador. En el proceso endotérmico de su reducción se producen la ruptura de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y la formación de enlaces  $\text{C}-\text{H}$  a través de distintas reacciones multielectrónicas asistidas por protones (7).

Los productos de reducción más habituales son el ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), el formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) o el etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (9). A pesar de que no se conoce con exactitud el mecanismo de estos procesos, se sabe que las condiciones del medio y las propiedades del catalizador pueden ser moduladas para favorecer la obtención de unos productos frente a otros.

La búsqueda de un fotocatalizador que transforme el  $\text{CO}_2$  con el potencial adecuado y que sea capaz de adsorberlo supone un gran reto. La situación es aún más complicada si se impone la condición de trabajar con luz visible.

Desde la publicación realizada en *Nature* (1979) sobre la foto-electrocatalisis del  $\text{CO}_2$  (11) se ha incrementado enormemente el número de publicaciones sobre semiconductores, especialmente sobre  $\text{TiO}_2$ , y su aplicación en fotocatalisis.

El **dióxido de titanio** (titanio o  $\text{TiO}_2$ ) es un sólido que no presenta toxicidad, que es químicamente estable, económico y muy empleado en el día a día. Este semiconductor posee un band-gap de entre 3,0-3,2 eV, por lo que su uso como fotocatalizador heterogéneo se limita al empleo de radiación UV. Los procesos de recombinación  $e^-/h^+$ , que tienen lugar rápidamente, y las reacciones redox reversibles entre reactivos y productos son otras de sus limitaciones.

A pesar de estos inconvenientes, su actividad puede incrementarse mediante estrategias como la mezcla de distintas fases (anatasa, brookita y rutilo), modificando la microestructura o incorporando otras sustancias, como pueden ser el nitrógeno o el azufre como dopantes, o la adición de “co-catalizadores”, como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}$  o nano partículas metálicas (**MNPs**) (8,10,12).

Los **co-catalizadores** son sustancias que favorecen la difusión de cargas, evitan la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  y aumentan la actividad fotocatalítica del semiconductor, que actúa como “recolector de energía lumínica” (13).

Además de la titanio destacan otros semiconductores, como los materiales de tipo perovskita y óxidos metálicos como el de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), el de magnesio ( $\text{MgO}$ ) o el de zinc ( $\text{ZnO}$ ), que también se excitan en el rango de la radiación UV. El  $\text{CuO}$ , por ejemplo, absorbe eficazmente la luz del espectro visible, sin embargo, su *band-gap* es muy estrecho y la recombinación de pares  $e^-/h^+$  es rápida como en el caso de la titanio (14). Otros óxidos como el  $\text{NiO}$ , han mostrado ser eficaces en el proceso de fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a metano en presencia de  $\text{H}_2$  (1).

Además de los inconvenientes mencionados, en la investigación de fotocatalizadores es habitual encontrar dificultades a la hora de optimizar los procesos de adsorción de reactivos (normalmente debido a que el semiconductor posee baja porosidad), con los tiempos de reacción y procesos de recombinación. Estas dificultades no son sencillas de solventar con el diseño de un solo material. Por ello, las estrategias más novedosas de diseño de catalizadores proponen formular nuevos catalizadores multifuncionales basados en la hibridación de distintos materiales, cada uno favoreciendo un aspecto clave del proceso.

En este proyecto se ha seguido esta estrategia de hibridación de materiales. En concreto, se han sintetizado **MOFs** (*metal organic frameworks*), materiales que parecen ser muy prometedores tanto por su estructura porosa como por contener metales en su red, que pueden dotarlos con propiedades catalíticas y de absorción de luz.

## 1.2 MATERIALES ADSORBENTES: MOFs

Los MOFs (del inglés “*metal organic frameworks*” o estructuras metalorgánicas) son una clase de materiales híbridos que resultan del ensamblaje ordenado y cristalino entre átomos o complejos metálicos (“nudos”), que funcionan como puntos de anclaje, y estructuras orgánicas (“*linkers*”), que actúan como enlaces de unión (4,15–17). Los nudos suelen ser iones metálicos divalentes o trivalentes de metales de transición de la serie 3d, 3p o lantánidos. Los *linkers*, que por lo general poseen estructuras aromáticas, se coordinan a ellos través de átomos de oxígeno de grupos carboxilo. Algunos ejemplos son el ácido tereftálico (BDC), presente en el MOF UiO-66 y cuyo ion metálico es  $Zr^{2+}$  (18); o el compuesto 2-metilimidazol (2-MeIM), presente en el MOF de  $Zn^{2+}$  ZIF-8 (19).

Estos materiales se caracterizan por ser estructuras altamente porosas, por poseer grandes áreas superficiales internas (100 – 2000 m<sup>2</sup>/g) y por presentar alta densidad de puntos de coordinación a metales. Estas propiedades varían en función de los nudos y los *linkers* que configuran la estructura y pueden modularse fácilmente, por ejemplo, mediante tratamientos post-sintéticos (17). Todo ello les ha permitido ser aplicados en ámbitos diversos como el almacenamiento o captura de gases, la separación de sustancias, el transporte y liberación controlada de fármacos o la catálisis heterogénea de reacciones orgánicas (20). Incluso también son empleados como estructuras de sacrificio o moldes de otro tipo de compuestos (21–23).

### 1.2.1 Síntesis de MOFs

Los tres componentes principales para sintetizar un MOF son: un precursor metálico, que suele ser una sal inorgánica; un *linker* y un disolvente, como podría ser el agua, alcoholes u otros disolventes orgánicos, como por ejemplo el DMF (N,N-dimetilformamida).

Para que se produzca la reacción pueden emplearse distintos métodos, aunque en la gran mayoría de los casos se opta por la síntesis *solvotermal* (ver figura 2). Esta consiste en el calentamiento de la mezcla de reacción a temperaturas de ebullición del disolvente o superiores. Por lo general, los

reactivos son introducidos en recipientes de teflón que son sellados a presión en el interior de un autoclave. El tiempo de reacción puede ser de unas pocas horas o extenderse durante varios días (20).

Otros métodos son la síntesis *electroquímica*, la *asistida por microondas*, la *ultrasónica* o la *mecanoquímica* (4,25). Todos ellos requieren una activación del MOF mediante un lavado y el secado final para obtener los poros del MOF libres de los solventes y ligandos.

Las propiedades de los productos finales de reacción dependen enormemente del proceso sintético. Un cambio en variables como temperatura, concentración, pH, disolvente, tiempo de reacción, método o precursor metálico pueden ser determinantes.

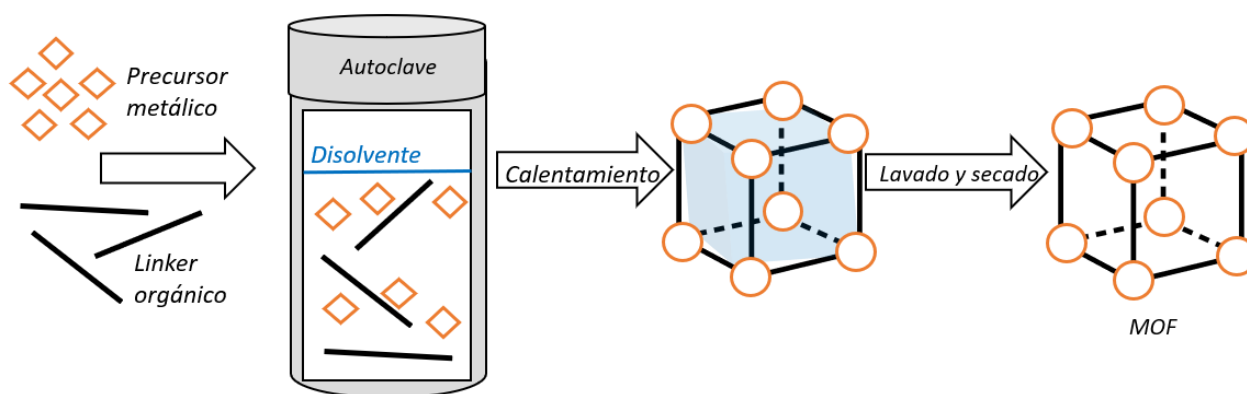


Figura 2: Representación esquemática del proceso de síntesis solvotermal de MOFs a partir de sales inorgánicas de iones metálicos

En el caso de querer obtener un material híbrido, por ejemplo, entre nanopartículas de óxidos metálicos (**MNPs**) y MOFs, se recurre a las técnicas mencionadas y a procesos de adición de los distintos materiales por etapas (26). Según el proceso sintético empleado y el orden de incorporación de los reactivos se consiguen estructuras con disposiciones relativas MOF-MNPs diferentes y con propiedades variables. Los MOFs pueden albergar las MNPs en el interior de sus poros (MNP/MOF, proceso “barco en la botella”), poseerlas sobre su superficie (MOF/MNP), estar envueltos completamente por corazas (MOF@MNP), crecer alrededor de las mismas (MNP@MOF, proceso “botella alrededor del barco”), etc. (16,20)

También existen otros métodos sintéticos basados en precursores metálicos menos habituales que combinan la síntesis con la adición de partículas en un solo paso. Por ejemplo, para conseguir una buena integración entre un MOF y un óxido semiconductor se ha propuesto la reacción parcial del óxido metálico en presencia del *linker* orgánico, generando estructuras del tipo “óxido metálico@MOF” (15,27). Esta estrategia se conoce como “siembra reactiva” (**RS** o “*reactive seeding*”) (28). Las distintas partes, óxido y MOF, quedan muy bien integradas al brotar el MOF del propio óxido metálico que le sirve de nutriente (ver figura 3).

Además de las ventajas estructurales de la síntesis RS, el empleo de óxidos sólidos como precursores metálicos es beneficioso desde el punto de vista (i) económico, ya que son reactivos

asequibles y accesibles; (ii) sintético, puesto que no hay presencia de iones inorgánicos (como cloruro o nitrato) en el medio de reacción; y (iii) ecológico, al minimizar el empleo de disolventes orgánicos problemáticos (como DMF o DMSO) (15). Por todo ello, ésta ha sido la estrategia seguida en este trabajo para sintetizar los híbridos deseados en un solo paso.

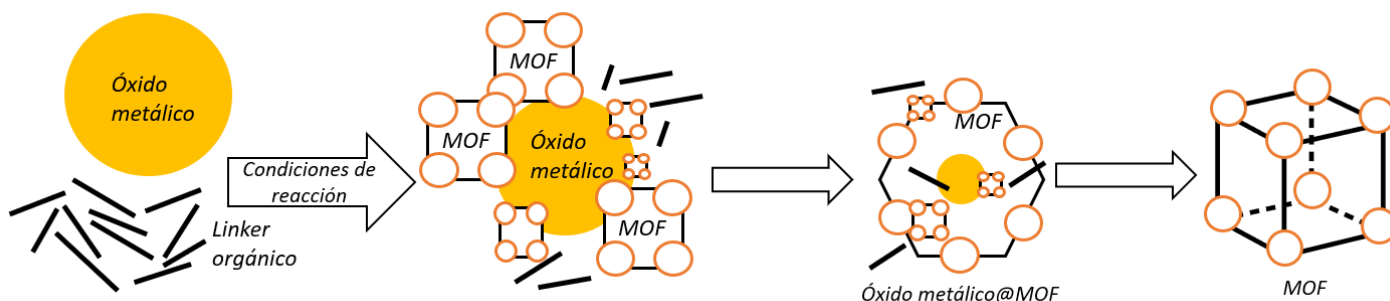


Figura 3: Representación esquemática del proceso “reactive seeding” (RS) para la síntesis de MOFs a partir de óxidos metálicos seguido en este trabajo

### 1.2.2 Los MOFs como fotocatalizadores

Los MOFs resultan interesantes desde el punto de vista fotocatalítico, principalmente porque su porosidad y su alta densidad en sitios activos favorece el contacto y la adsorción de moléculas de reactivo. Su función en el proceso fotocatalítico puede ser muy variable.

Algunos pueden actuar como semiconductores en los que los nudos serían los sitios activos de reacción y los *linkers* orgánicos las antenas para la absorción de luz y activación de los centros metálicos (24). Los MOFs puros con capacidad fotocatalítica suelen estar constituidos por clusters metálicos formados por enlaces como Fe-O (por ejemplo, MIL-101), Ti-O (en MIL-125) o Zr (en el MOF UiO-66) (30).

Sin embargo, la mayor parte de MOFs no son propiamente semiconductores. A pesar de ello, pueden ejercer otras funciones en un material híbrido al emplearse como soportes de semiconductores, como co-catalizadores o como fotosensibilizadores en procesos fotocatalíticos (31,32). El interés de los materiales compuestos reside en la sinergia (el mutuo beneficio y la potenciación de cualidades) generada por la integración de los distintos materiales que lo componen. En el caso de los MOFs unidos a semiconductores, además de contribuir con su porosidad o aportando centros metálicos capaces de adsorber y activar moléculas, pueden intervenir en la selectividad de los reactivos, en los procesos de difusión, de separación de cargas o en el atrapamiento de los electrones fotogenerados en el semiconductor (20,30). Para referirse a las uniones entre materiales de distinta naturaleza y su mutuo efecto en la transferencia electrónica y en las bandas suele emplearse el término inglés “*heterojunction*” (30).

Desde este último punto de vista, la estrategia de síntesis RS mencionada anteriormente, se muestra como una buena candidata para obtener efectos sinérgicos entre MOFs y óxidos metálicos.



A pesar del interés que suscita la interacción MOF-óxido, no es habitual encontrarse con publicaciones que empleen óxidos como precursores. La mayor parte ellas tratan sobre la conversión del ZnO en el MOF ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Framework*, con fórmula  $\text{Zn}(\text{2-metilimidazol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (27). En menor medida pueden encontrarse artículos sobre la síntesis de MOFs a partir de CuO (33,34), NiO (35), CoO (34), MgO (37),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (28,38),  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Los MOFs que han de considerarse para lograr la conversión del dióxido de carbono deben ser estables y capaces de adsorber y activar efectivamente dicho gas (23). Adicionalmente, podrían intervenir aportando sitios catalíticos activos para activar las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Muchos procesos industriales emplean catalizadores que son costosos económicamente, principalmente por contener metales nobles que son poco abundantes (Pt, Pd, Ru, etc.). Actualmente se están desarrollando nuevos catalizadores con metales de transición más asequibles y accesibles, como son el cobre, el níquel o el cobalto (18).

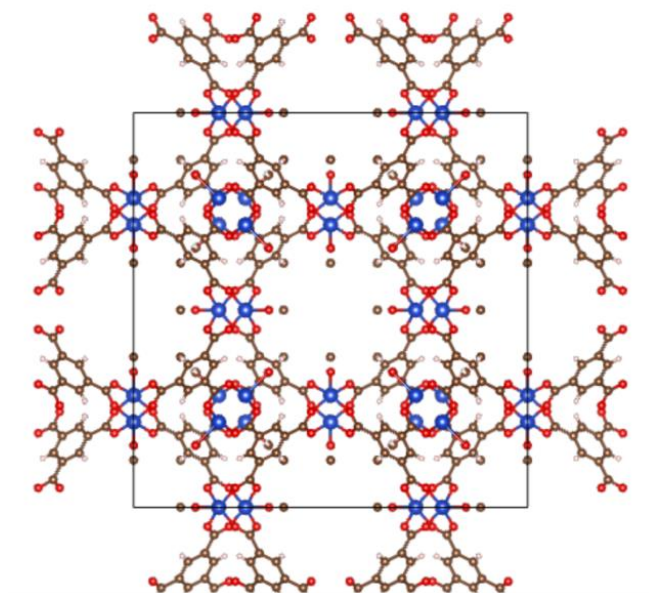


Figura 4: Estructura cristalina de la celda unidad del MOF HKUST-1 vista en la dirección [100]. Código de colores: cobre azul, carbono marrón, oxígeno rojo e hidrógeno blanco. Imagen generada en el programa VESTA (39)

Ante la gran variedad de MOFs descritos destaca el conocido como HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) o MOF-199 (ver figura 4). Éste se sintetiza a partir de precursores metálicos de cobre y ácido trimésico (**H3TMA**), siendo su fórmula  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . Se caracteriza por ser un material de color azul, relativamente estable térmica y químicamente, altamente poroso (dimensiones del poro  $9 \times 9$  Å) y con gran superficie específica. Posee las propiedades deseadas para la transformación del  $\text{CO}_2$ . La estructura consiste en la coordinación de 4 átomos de oxígeno, pertenecientes a las moléculas de ligando, y moléculas de agua a los átomos de cobre. Se dice que las unidades que lo constituyen tienen forma de “rueda de paletas” (más conocido en inglés como “*paddle-wheel*”) (40). Al elevar la temperatura, puede eliminarse el agua dejando sitios

metálicos activos coordinativamente insaturados que pueden actuar en el proceso de transferencia de electrones y en la activación del CO<sub>2</sub> (41–43).

Con el mismo ligando H3TMA se han descrito MOFs con nudos metálicos y estructuras distintas. Yaghi et al. (44) en 1996 ya presentó la formación de un MOF, del sistema monoclinico y grupo espacial C2, a partir de precursores metálicos de manganeso, níquel y cobalto. Esta estructura de cadenas en zig-zag es capaz de liberarse del agua coordinada dejando posiciones de coordinación al metal libres y formando un sistema de canales y poros elípticos (4×5 Å) (ver figura 5).

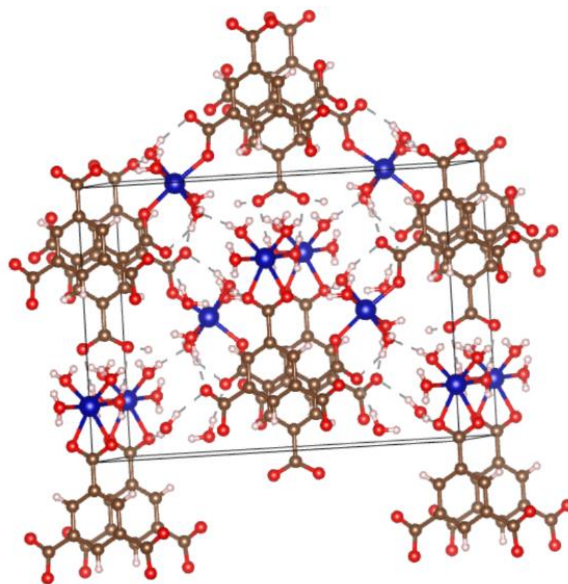


Figura 5: Estructura del MOF descrito en (44). Código de colores: cobalto azul, carbono marrón, oxígeno rojo e hidrógeno blanco. Imagen generada en el programa VESTA (39)

El MOF con esta estructura y fórmula Co<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, ha sido presentado como un potencial catalizador heterogéneo para reacciones como la transformación de CO a CO<sub>2</sub> (45). Además, los óxidos metálicos de cobalto (CoO<sub>x</sub>, a los que se les va a denominar “**Comix**” en este trabajo) han sido de interés en el estudio de la reducción del dióxido de carbono, por lo que la formación de un MOF a partir de los mismos y la posibilidad de distribuir partículas de Comix en una estructura porosa y adsorbente resulta especialmente interesante (26).

Otros MOFs de níquel han resultado ser buenos catalizadores de la reducción de CO<sub>2</sub> a moléculas como el CO gracias a la buena interacción entre el reactivo y los centros metálicos coordinativamente insaturados del MOF (46). También las NPs de níquel son potenciales centros activos para la reacción de metanación del dióxido de carbono, aunque necesitan ser estabilizadas para evitar la coalescencia, por ejemplo, mediante la protección con materiales porosos como los MOFs (47).

### 1.3 EL PROYECTO: MOFox

Este trabajo de fin de máster se enmarca en el proyecto “*MOFox*”<sup>1</sup>. Éste forma parte del plan estatal de investigación de 2019 y comenzó en octubre de 2020. El objetivo del proyecto es la construcción de un dispositivo con capacidad para transformar el CO<sub>2</sub> en productos de mayor valor imitando la función fotosintética natural. Esto puede lograrse mediante la combinación de materiales fotocatalíticamente activos y la fabricación avanzada de fotorreactores mediante tecnología de impresión 3D.

El proyecto de investigación está constituido por dos líneas principales (ver figura 6). Por una parte, ha de encontrarse y optimizarse un material capaz de fotocatalizar la reducción del CO<sub>2</sub>. El material fotocatalítico debe asegurar la adsorción de los reactivos, la separación de las cargas, la absorción de luz y la activación del CO<sub>2</sub>. Esto puede llegar a conseguirse mediante la unión (*heterojunction*) entre dos o más materiales activos y cuidadosamente seleccionados. La adición de un co-catalizador puede favorecer la actividad respecto a los materiales aislados (sinergia). Este trabajo forma parte de esta primera línea de investigación.

Por otra parte, ha de diseñarse una estructura sobre la que soportar dicho material. El reactor constituye el cuerpo del sistema y debe asegurar un contacto efectivo entre los reactivos de la reacción y el material fotocatalítico, además de facilitar la absorción de la luz solar. En el proyecto se ha planteado utilizar la tecnología de impresión 3D para fabricar microrreactores poliméricos que faciliten las etapas del proceso. Para integrar el material fotoactivo en el reactor se plantea la posibilidad de sintetizarlo *in situ*. Esto podría alcanzarse haciendo crecer los MOFs a partir de óxidos metálicos vía RS.

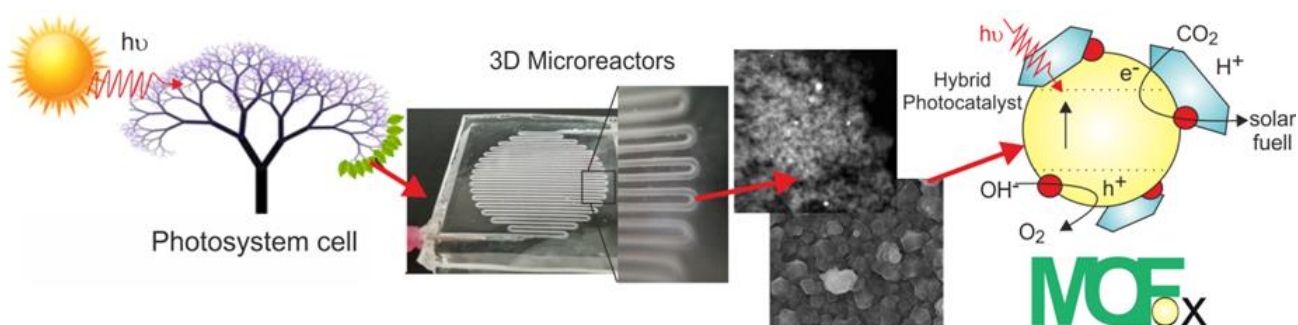


Figura 6: Resumen gráfico del proyecto MOFox

<sup>1</sup> Pellejero Alcázar, Ismael (IP). PID2019-106687RJ-I00. Fotoconversión de CO<sub>2</sub> a combustibles mediante catalizadores híbridos (MOF-Óxido-Metal). Agencia Estatal de Investigación (AEI), Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades 2019-2021.

## 2 OBJETIVOS DEL TRABAJO

---

El principal objetivo de este trabajo es obtener materiales híbridos entre metales, óxidos semiconductores y estructuras organometálicas porosas (MOFs) con actividad fotocatalítica.

Para lograrlo, se propone la síntesis de tres MOFs diferentes siguiendo la técnica de *reactive seeding* (RS) entre el ligando H3TMA y tres metales distintos: Cu, Ni y Co, que como se ha visto en la introducción, son metales utilizados para la reducción de CO<sub>2</sub>. Para ello se estudian distintas condiciones de síntesis (temperatura, tiempo, disolventes, concentración de las especies reaccionantes, etc.)

En segundo lugar, se ha incorporado a los materiales preparados óxidos de titanio como material semiconductor para conformar el material híbrido de tres fases.

Esto requiere la caracterización de los materiales preparados por medio de distintas técnicas (difracción de rayos X, determinación de área BET, espectroscopías de absorción de IR y reflectancia difusa UV-Vis), la evaluación de sus resultados, y el estudio de su actividad fotocatalítica mediante la fotorreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> (reacción de Sabatier).

Además de los objetivos científico técnicos comentados, el carácter académico del trabajo hace necesaria la mención de otros aspectos relacionados con la investigación, el desarrollo de competencias y la adquisición de conocimientos. Se espera que la realización del trabajo de fin de máster permita conocer cuáles son las partes y cómo es la evolución de un proyecto científico, poner en práctica algunos de los conocimientos teóricos adquiridos durante las clases, desarrollar habilidades como la comunicación o el trabajo en equipo y potenciar aspectos como la autonomía profesional.

La colaboración en el proyecto de investigación *MOFox*, del instituto *INAMAT*<sup>2</sup> de la Universidad Pública de Navarra (UPNA), es una oportunidad para acercarse al desarrollo y síntesis de materiales híbridos en fotocatálisis, campo que actualmente se encuentra en auge y que es mencionado en algunas de las asignaturas impartidas en el “Máster de Química Sintética e Industrial”.

Hay que señalar que el tema tratado en este trabajo responde directamente con algunos de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) (como el desarrollo e innovación o el consumo y la producción responsables) que las Naciones Unidas<sup>2</sup> propone alcanzar en los próximos años.

---

<sup>2</sup>Enlace para la consulta de los ODS de las Naciones Unidas:  
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

### 3 TÉCNICAS Y EQUIPOS

---

En este apartado se incluye una breve explicación del fundamento de las técnicas empleadas para caracterizar los productos y las especificaciones de los equipos y métodos empleados.

#### 3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (**XRD**) es una técnica que permite determinar, a partir del difractograma (representación gráfica de la intensidad de los rayos X dispersados en función del ángulo de incidencia), la estructura cristalina (sistema cristalino, celda unidad, parámetros de celda, disposición de los átomos, etc), además de informar sobre el grado de cristalinidad o el tamaño de los cristales de un sólido.

El haz monocromático de rayos X de un difractómetro experimenta el fenómeno de difracción al incidir sobre una muestra de polvo cristalino. Según la ley de Bragg, en función del ángulo relativo entre el haz incidente y los distintos planos cristalográficos, que se sitúan paralelamente en los cristales de la muestra, la luz reflejada y detectada será de mayor intensidad, si se producen interferencias constructivas, o de menor intensidad, si predominan las interferencias destructivas.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

En la ecuación 1, “ $\lambda$ ” hace referencia a la longitud de onda del haz incidente, “ $n$ ” quiere decir cualquier número natural, “ $d$ ” es la distancia entre una familia de planos paralelos y “ $\theta$ ” corresponde al ángulo formado entre el haz incidente y la muestra.

De este modo, cada pico del patrón de difracción corresponde con un determinado grupo de planos cristalográficos que constituyen la red del cristal y que son designados por los índices de Miller ( $hkl$ ) (48).

La estructura y cristalinidad de los MOFs sintetizados son analizados con un difractómetro “D8 ADVANCE ECO” (*Bruker*) con una radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  (1,5418 Å), 40 kV y 25 mA. Las mediciones se toman entre  $2\theta = 5\text{-}60^\circ$  con un paso de  $0,01^\circ$  y 0,02 segundos por *scan*.

#### 3.2 ESPECTROSCOPIA FT-IR CON ATR

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (**FT-IR**) es una técnica empleada habitualmente para la identificación de enlaces y grupos funcionales presentes en una muestra.

La radiación IR, con números de onda comprendidos entre los  $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ , es capaz de alterar los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. En función de la longitud, la fortaleza y el movimiento del enlace molecular su excitación se producirá a una longitud de onda muy concreta.

Para realizar este tipo de análisis en sólidos suele ser preciso la trituración de la muestra y la preparación de pastillas en KBr. Como alternativa puede realizarse la medida de la reflectancia atenuada total (**ATR**).

En este caso, los espectros de las muestras sólidas se adquieren en un espectrómetro modelo “FT/IR-4700” (*Jasco*) en modo ATR (accesorio ATR “pro-one”). Se realiza el promedio de 32 *scans* por muestra. Se registran datos entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , siendo el ángulo de incidencia de 45 ° y el detector **TGS**.

Previamente al análisis por IR-ATR los MOFs son calentados en un horno durante 2h 80 °C.

### **3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

En un análisis termogravimétrico (**TGA**) se registra la masa de una muestra mientras es calentada en condiciones atmosféricas determinadas. La representación gráfica de las variaciones en la masa respecto a la temperatura se denomina “termograma” y, a partir de ella, se obtiene información, tanto cuantitativa como cualitativa, sobre aspectos como la composición, pureza, estabilidad térmica o humedad de la muestra en cuestión (49). Normalmente suele calcularse su derivada (DTG) para determinar la temperatura a la que tiene lugar la pérdida de masa.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) analiza las variaciones de entalpía que ocurren durante el calentamiento de una muestra y que son consecuencia de los cambios físicos y químicos de la misma (50).

El análisis térmico simultáneo se realiza en una termobalanza “TGA/DSC 3+” (*Mettler Toledo*) en crisol de alúmina de 70  $\mu\text{L}$  y con un programa que se inicia a 40 °C, un calentamiento de 15 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 700 °C, en una atmósfera de aire y flujo de 50 mL/min.

### **3.4 ANÁLISIS TEXTURAL**

El área superficial es un parámetro de gran importancia en los materiales porosos. Éste es indicativo de la superficie accesible que presenta una muestra. Un buen catalizador debe de ser capaz de adsorber gran cantidad de reactivo y, por tanto, deberá tener un valor de superficie específica elevado.

Este parámetro puede determinarse aplicando la teoría de Branauer, Emmett y Teller (**BET**). Cuando un material poroso previamente tratado por desgasificación se somete a una atmósfera gaseosa y de presión controlada, experimenta un progresivo llenado de sus poros, hasta alcanzar la presión de saturación. Teóricamente, a una cierta temperatura, un gas puede adsorberse físicamente en la superficie de un sólido mediante enlaces débiles y puede ser desorbido al reducir la presión (o al aumentar la temperatura).

El proceso de adsorción-desorción puede seguirse mediante la medición de las variaciones de presión. Los resultados pueden graficarse como el volumen de nitrógeno adsorbido en condiciones estándar frente a la presión relativa de nitrógeno en la fase gaseosa, resultando una isoterma de adsorción.

Para poder hacer este análisis la muestra debe desgasificarse a alta temperatura (y sometiendo la muestra a vacío cuando es posible). Así se consigue eliminar cualquier material que pudiera estar adsorbido físicamente a su superficie. Posteriormente se enfría a la temperatura de medición. Es muy común que el análisis se realice empleando nitrógeno como adsorbato, por lo que la temperatura se mantiene a 77 K (temperatura normal de ebullición del nitrógeno líquido). Después se aumenta progresivamente la presión de N<sub>2</sub> y se mide la presión relativa una vez alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción (51–55).

El área superficial específica de los MOFs sintetizados se determina mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K aplicando los modelos BET y de Langmuir. Las muestras (10-40 mg) introducidas en tubos de vidrio se pretratan para la medición en un equipo “FlowPrep060” (*Micromeritics*), que las calienta a 150 °C durante una noche. El equipo de medición es un modelo “Gemini V Series Surface Area Analyzer” (*Micromeritics*).

### 3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica permite obtener imágenes de gran resolución que aportan importante información estructural al emplear un haz de electrones acelerados como fuente de irradiación. Este haz es dirigido hacia la muestra. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión (**TEM**) se detecta el haz que la atraviesa y se obtiene información sobre su estructura interna. La imagen obtenida con microscopía electrónica de barrido (**SEM**) surge del análisis del haz reflejado por la muestra y aporta información sobre su morfología y composición superficial.

El método de trabajo **STEM** (del inglés “*Scanning Transmission Electron Microscopy*”) de algunos microscopios de transmisión consiste en la realización de un barrido o “*scanning*” la muestra.

Además de las técnicas mencionadas existen otras como la “energía de dispersión de rayos X” o **EDX** (del inglés “*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*”). Ésta se emplea para determinar la composición de una muestra a partir de la detección de los rayos X característicos que son emitidos al bombardear la muestra con electrones (56,57).

Las imágenes se han obtenido con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo “INSPECT F50” y un microscopio electrónico de transmisión “FEI Tecnai F30”, pertenecientes al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza.

### 3.6 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La medición de la absorción UV-Vis es una técnica muy habitual en distintos campos de la química, pudiendo aportar información tanto cualitativa como cuantitativa. La absorción puede estudiarse a partir de la luz transmitida, es decir, a partir de la variación de la luz (longitud de onda e intensidad) antes y después de atravesar una muestra (normalmente líquidos); o a partir de la luz reflejada (normalmente en sólidos), como es el caso de la espectroscopía de reflectancia difusa. En esta última técnica se analizan los fenómenos de reflexión y absorción que tienen lugar sobre la superficie de un sólido. La relación entre luz reflejada difusamente y absorbida la explica la teoría de Kubelka-Munk.

La absorbancia mantiene una relación logarítmica con la transmitancia y con la reflectancia. Puede decirse que ambos parámetros tienen un comportamiento similar. La absorción calculada a partir de la reflectancia difusa se expresa del siguiente modo:

$$\text{Absorbancia aparente} = \log \frac{1}{R_{\infty}} \quad (2)$$

Donde  $R_{\infty}$  hace referencia a la luz reemitida por la muestra.

Según la ecuación 2, si una muestra absorbe intensamente a una longitud de onda, la luz reflejada a dicha longitud de onda será muy débil (58).

Para el análisis de las muestras se emplea espectrofotómetro “Flame (miniature spectrometer)” equipado con una fuente de luz correspondiente al modelo “DH-mini (UV-Vis-NIR lightsource)” de *Ocean Optics*. Con una sonda de fibra óptica se dirige la luz sobre la muestra, colocada en el soporte de medición, y se detecta la luz reflejada. El experimento comienza con la medición de un “background” y de un blanco (sulfato de bario). Los datos obtenidos entre 200 y 850 nm resultan del promedio de 50 *scans*. El tiempo de integración es de un segundo.

### 3.7 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTO-TERMOCATALÍTICA

La actividad catalítica y fotocatalítica de los materiales híbridos sintetizados se determinó haciendo reaccionar un flujo de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en su presencia y bajo condiciones de temperatura, presión y luz controladas. Los cambios en la composición de los gases de entrada y salida pueden dar información sobre la reactividad del material en estudio

Para realizar la medición de este cambio en la composición se dispone de un sistema que está formado, además de una serie de dispositivos de control (temperatura, presión, radiación luminosa, flujo), por un reactor, en el que se ponen en contacto la muestra de catalizador con el flujo gaseoso de entrada de composición conocida; y un cromatógrafo de gases, que analiza la composición de los gases de salida. Este tipo de análisis es habitual en investigación de materiales con actividad fotocatalítica (21,41,42,59,60).



A continuación, se ofrece una descripción más detallada de las distintas partes del sistema mencionado (ver figura 7).

## Reactor

El reactor consiste en una cámara de acero circular formada por dos piezas que quedan perfectamente selladas. La pieza superior posee una ventana de cuarzo que permite la entrada de luz desde la fuente lumínica externa. La fuente UV-Vis es una lámpara cuya altura respecto al reactor es regulable, de modo que puede controlarse la irradiancia en el reactor.

El flujo de alimentación del reactor (entrada) aporta los gases requeridos para llevar a cabo la reacción de reducción del CO<sub>2</sub> en el reactor. Con una válvula de 3 vías puede ser dirigido hacia una línea de *bypass* o hacia la cámara de reacción. A la salida del reactor, otro conjunto de válvulas dirige los gases generados hacia el exterior o hacia un cromatógrafo de gases.

## Cromatógrafo de gases

La salida del reactor conecta con la cámara cromatográfica en la que se analiza la composición gaseosa. Antes de describir el equipo, conviene recordar el fundamento de la técnica de cromatografía de gases (GC).

La cromatografía es una técnica de separación de mezclas basada en la distinta velocidad de elución de los analitos en función de su afinidad por una fase móvil y una estacionaria. Cada analito se detecta como un pico a un tiempo de retención característico (para unas condiciones concretas de análisis). El área de dicho pico es proporcional a la cantidad de analito en la muestra. Mediante una recta de calibrado del analito en cuestión, puede establecerse la relación entre el área de pico y concentración.

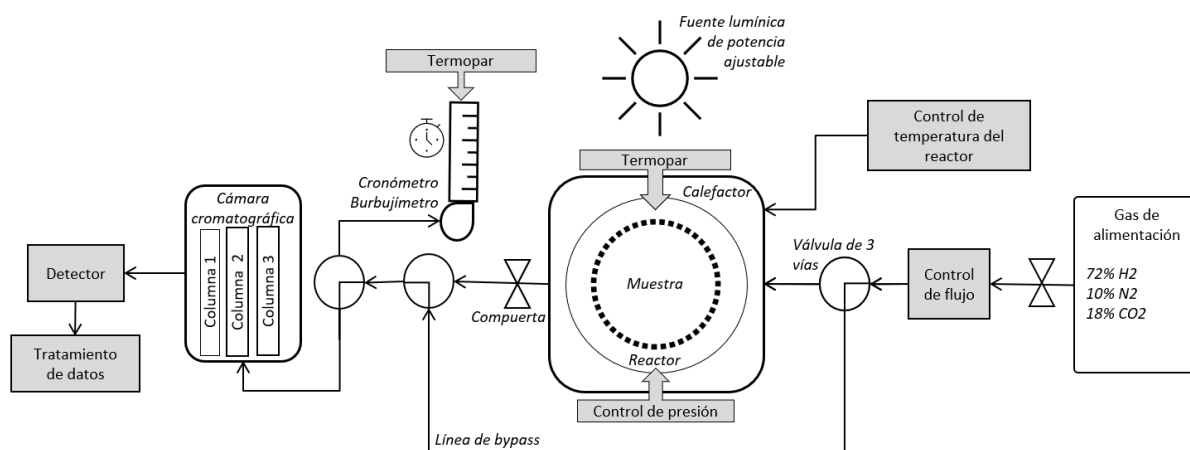


Figura 7: Representación esquemática de la disposición y de las distintas partes que componen el sistema para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras

El cromatógrafo corresponde al modelo *Agilent 990 micro GC System* equipado con tres columnas cromatográficas y un detector de conductividad térmica (TCD). Cada columna posee una fase estacionaria distinta (tamiz molecular, DPU y cera de PEG) capaz de separar compuestos diferentes (gases como He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>; hidrocarburos y agua; y otros compuestos, como derivados bencílicos,

metanol o acetona). Las fases móviles son argón (Ar), en la primera columna, y helio (He), en la segunda y tercera. El muestreo se realiza cada 3 minutos.

El gas de alimentación del experimento (distribuido por *Nippon gases*) consiste en una mezcla gaseosa de composición 18% de CO<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> y 72% de H<sub>2</sub>, donde la proporción de dióxido de carbono e hidrógeno mantienen la estequiometría de la reacción de Sabatier.

### 3.7.1 Preparación de la muestra y el equipo

Antes de introducir la muestra en la cámara del reactor ha de ser depositada sobre unos soportes de **PDMS** (polidimetilsiloxano) (ver figura 8). Éstos son unas láminas flexibles y circulares (diámetro 3,2 cm), con pequeños pocillos dispuestos homogéneamente. Se preparan en el propio laboratorio a partir de la mezcla líquida del polímero PDMS, que se deja curar sobre los correspondientes moldes (impresos por una impresora 3D), y que es “invisible” para la radiación UV-Vis.

Para la deposición, se prepara una dispersión de 40-50 mg de MOF en 3 mL de isopropanol y, con una pipeta Pasteur, se distribuye homogéneamente en el soporte. Para favorecer la evaporación del disolvente se emplea el calor generado por una placa calefactora. La cantidad de muestra seca total depositada se determina por diferencia de pesada.

El soporte de PDMS con la muestra se coloca en el interior del reactor. Se acondiciona el equipo para la realización del experimento. Se enciende el calefactor para alcanzar 150 °C en el interior de la cámara y se hace circular gas de alimentación por todos los conductos durante algunos minutos. Las primeras medidas del cromatógrafo sirven para comprobar la composición del gas y las rectas de calibrado.

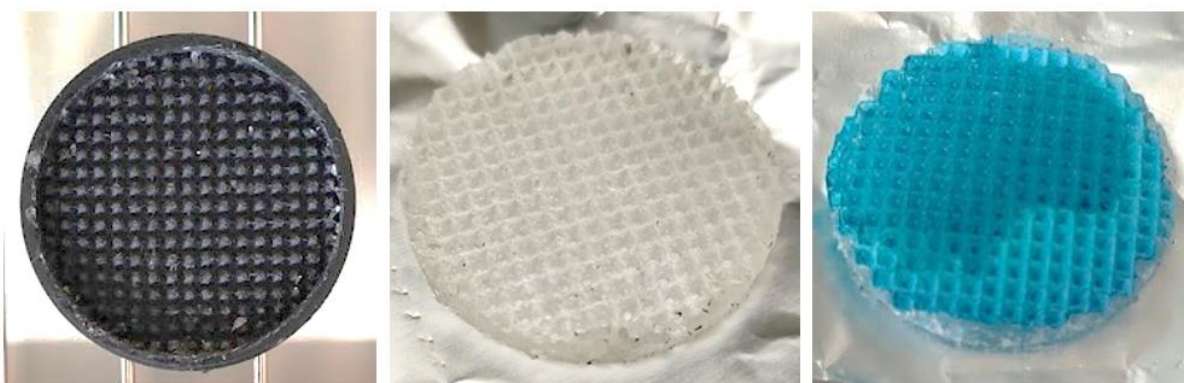


Figura 8: De izquierda a derecha, imágenes del molde para curar el soporte de PDMS, soporte de PDMS y deposición de muestra Hkust-estq\_W sobre el mismo

### 3.7.2 Ensayo catalítico

A lo largo del análisis, la temperatura de la cámara de reacción se mantiene a 150 ( $\pm$  10) °C y una sobre-presión de 0,4-0,6 Bar sobre la atmosférica. El flujo de entrada de los gases es de 5 SCCM y las mediciones se realizan en flujo continuo.

El tiempo del experimento es de 3-4 h. Durante las dos primeras horas la fuente de radiación se mantiene apagada, mientras que en la segunda mitad del experimento es encendida, alcanzando una irradiancia (potencia por unidad de superficie) en el interior del reactor de 1,5 soles (1 sol = 0,1 W/cm<sup>2</sup>).

Transcurridos 60 y 180 minutos desde el comienzo del experimento, durante unos minutos se cierra el flujo gaseoso al cromatógrafo y se desvía al exterior para calcular el flujo molar a la entrada y a la salida del reactor en ausencia y en presencia de luz respectivamente. Para ello, se requieren un burbujímetro, un cronómetro, los valores de temperatura ambiente (medidos con un termopar) y de presión atmosférica (consultados en la página web de *Aemet* para el aeropuerto de Pamplona<sup>3</sup>). La figura a 18 del anexo muestra los valores de concentración de los gases registrados por el cromatógrafo.

## 4 MATERIALES Y REACTIVOS

---

Además de los equipos mencionados, durante la síntesis se emplea el siguiente material: balanza de precisión (*KERN aej*), centrífuga (“diglicen 21 R”, *Ortoalresa*), placa calefactora con agitación magnética y termómetro, horno y estufa de secado, desecador termostático al vacío (“Vacuo-Temp”, *JPSELECTA*), termómetro (“termómetro testo 925”, *Testo*) baño de ultrasonidos y autoclaves de 50 y 100 mL.

El reactivo que actúa como *linker* en las estructuras de los MOFs y es común para todas las síntesis es el ácido trimésico (ácido 1,3,5-tricarboxílico o **H3TMA**) (95%, *Sigma-Aldrich*). Se trata de un polvo de color blanco.

Los disolventes son agua destilada (**W**), metanol (**MeOH**), etanol (**EtOH**) y dimetilformamida (**DMF**, 99,8%, *Panreac*). También se ha dispuesto de una disolución acuosa 0,1 mol/L de NaOH. El procedimiento para adicionar TiO<sub>2</sub> requiere isopropóxido de titanio (>98%; 0,95 kg/L, *Acros organics*).

Los precursores metálicos en la síntesis de MOFs de cobre son nanopartículas de CuO (**CuO-NPs**) (<50 nm; 99,8%; *Sigma-Aldrich*). En la síntesis de MOFs de níquel los precursores son nanopartículas de NiO (**NiO-NPs**) (<50 nm; 99,8%; *Sigma-Aldrich*) y sal de nitrato de níquel hexahidratado (nitrato de níquel) (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (98%, *Labkem*). Los MOFs de cobalto se preparan a partir de nanopartículas de CoO y una mezcla de CoO<sub>x</sub> (**CoO-NPs** y **Comix-NPs**) (<10 µm) y sal de cloruro de cobalto hexahidratado (cloruro de cobalto) (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, *PanReac*).

Todos los reactivos se emplearon tal cual fueron recibidos. La tabla a 1 del anexo contiene más información sobre los mismos.

---

<sup>3</sup> Página web de *Aemet* para el aeropuerto de Pamplona:  
<http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion/ultimosdatos?k=nav&l=9263D&w=0&datos=img&x=h24&f=pression>

## 5 SÍNTESIS

---

En este apartado se describe la síntesis de distintos MOFs a partir del ligando orgánico H3TMA. Como precursores metálicos en la síntesis vía RS se emplean NPs de óxidos metálicos de cobre, níquel y cobalto, que además de funcionar como puntos de unión entre los ligandos, podrían aportar otro tipo de cualidades con interés fotocatalítico. Siguiendo las síntesis solvotermales más habituales de MOFs, también se han empleado reactivos como sales de anión nitrato o cloruro.

### 5.1 SÍNTESIS DE MOFs DE COBRE

Para la síntesis del MOF HKUST-1 se sigue el procedimiento de síntesis vía RS indicado por Guo *et al.* (34). En base a éste se realizan algunas modificaciones con el objetivo de lograr un material híbrido. En la tabla 1 se incluyen el nombre identificativo de cada producto, la concentración del precursor metálico, la relación molar de metal y ligando adicionados, la temperatura de síntesis, la forma de calentamiento y el tiempo total del proceso sintético.

La síntesis general parte de un volumen total de 50 mL y 100 mg de CuO-NPs (1,257 mmoles; 0,0025 mol/L). Por un lado, se prepara la disolución de CuO-NPs con 25 mL de agua destilada, que se mantiene en baño de ultrasonidos durante al menos 3 minutos. Por otro lado, se prepara la disolución del ligando con el resto del disolvente. Este reactivo se disuelve fácilmente en disolventes como DMF, MeOH o EtOH, mientras que en agua hay que favorecer este proceso calentando ligeramente durante unos minutos, sin superar los 90 °C. La cantidad de H3TMA que se adiciona depende de la relación metal-ligando (Cu:H3TMA) deseada.

- Ligando en proporción estequiométrica (3:2), 186 mg.
- Ligando en defecto (2,7 :1), 100 mg.
- Ligando en exceso (1:1), 250 mg.

Una vez disuelto el ligando, se incorpora la disolución del precursor metálico manteniendo la agitación. A partir de este momento, la mezcla continúa en agitación con control de temperatura o en estático en una estufa a la temperatura programada, según lo indicado en la tabla 1.

Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se transfiere a tubos Falcon para ser centrifugados durante 10 minutos a 9000 revoluciones por minuto. Se retira el sobrenadante para comenzar el proceso de lavado.

El lavado consiste en la repetición de, al menos tres veces, el siguiente procedimiento: adición de 15-20 mL de MeOH, agitación en baño de ultrasonidos 3-5 minutos, centrifugación (10 minutos, 9000 rpm) y retirada de sobrenadante.

Por último, los productos se dejan secar en estufa, a una temperatura 60-100 °C, durante aproximadamente 24 h.

Tabla 1: Síntesis de MOFs a partir de CuO-NP. Nombre asignado a los productos y especificaciones de las condiciones de reacción

Nombre	[CuO] (mol/L)	M:L	Disolvente	Calentamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Hkust-estq_WMeOH	0,025	3:2	MeOH:W	Estufa	50	72
Hkust-CuO_WMeOH	0,025	2,7:1	MeOH:W	Estufa	50	72
Hkust-estq_W80a2	0,025	3:2	W	Agitación	80	2
Hkust-estq_W50a24	0,025	3:2	W	Agitación	50	24
Hkust-excTMA_W	0,025	1:1	W	Agitación	50	24
<b>Hkust-estq_W</b>	0,025	3:2	W	Estufa	50	24
<b>Hkust-CuO_W</b>	0,025	2,7:1	W	Estufa	50	72

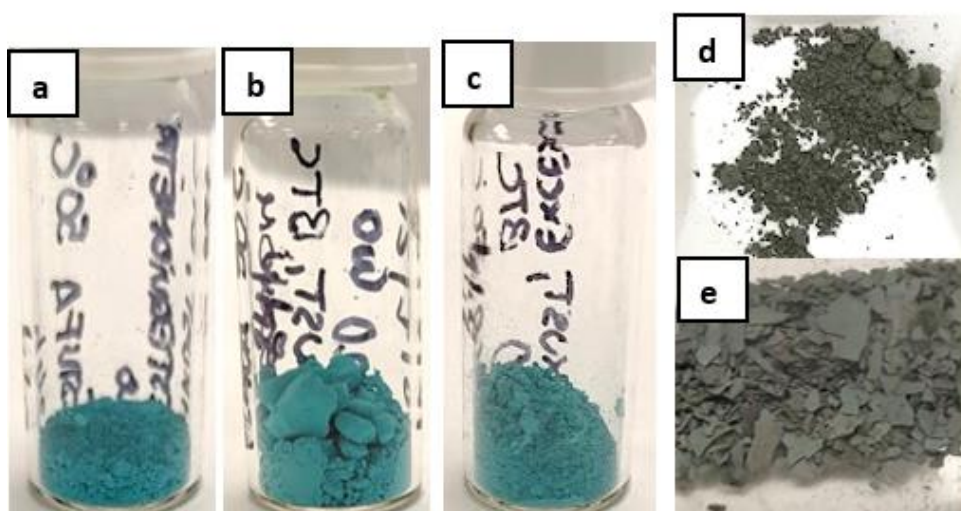


Figura 9: Imágenes de algunos de los productos obtenidos a partir de CuO-NPs y H3TMA. a) Hkust-estq\_W b) Hkust-estq\_Wa24 c) Hkust-excTMA\_W d) Hkust-CuO\_W e) Hkust-CuO-TiO2

En la figura 9 se presentan fotografías de los productos obtenidos a partir de CuO-NPs. Estos materiales destacan por su aspecto pulverulento y ligero, además de por el color azul claro, típico del HKUST-1. Cuando el MOF está completamente seco adquiere una tonalidad más oscura, reflejo de su deshidratación. Al incorporar un excedente de CuO-NPs también se observan colores más grisáceos, característicos de las nanopartículas de CuO y que hacen referencia al exceso de estas últimas en la síntesis.

Puesto que las síntesis en agua no parecen presentar inconvenientes respecto a las llevadas a cabo en mezclas de metanol, disolvente empleado habitualmente en la síntesis de HKUST-1 (43,61), los materiales seleccionados (marcados en negrita en la tabla 1) como posibles candidatos son los sintetizados en agua, evitando el consumo de disolventes orgánicos (62).

## 5.2 SÍNTESIS DE MOFs DE NÍQUEL

Se realizan distintas pruebas de síntesis a partir de varios precursores de níquel y H3TMA. El objetivo es obtener un MOF poroso y con la misma estequiometría que el MOF HKUST-1 (3 moles de metal y 2 moles de ligando TMA).

Se han estudiado dos tipos de síntesis. Por una parte, se proponen unas condiciones de RS a partir de NiO-NPs. Por otra parte, se sintetizan MOFs a partir de una mezcla entre la sal inorgánica nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y distintas proporciones de NiO-NPs. En el apartado 1.1 se discute ampliamente los resultados obtenidos de estas síntesis en base a los datos obtenidos con las técnicas de caracterización.

### H3TMA+NiO-NPs

Aunque se ha descrito la reacción vía RS entre NiO y H3TMA en DMF (35), con el objetivo de realizar una síntesis en medio acuoso se decidió probar de manera análoga a las síntesis de CuO-NPs.

Se parte de 100 mg de NiO-NPs (1,336 mmoles, en 50 mL corresponde a 0,0268 mol/L). La cantidad adicionada de H3TMA depende de la proporción metal-ligando (moles Ni: moles H3TMA) deseada:

- Ligando en proporción estequiométrica (3:2), 197 mg
- Ligando en defecto (3:1), 100 mg
- Ligando en exceso (1:1), 296 mg

En la tabla 2 se incluyen las pruebas realizadas siguiendo este procedimiento. Se incluye también la concentración del precursor metálico y las condiciones aplicadas. Todos los procesos de calentamiento se realizan en estufa y el lavado y secado es el mismo que el aplicado en las síntesis de cobre.

De las pruebas iniciales se ha concluido que:

- El empleo de MeOH o la adición de NaOH para desprotonar el ligando dan lugar a un producto de color oscuro que no presenta aspecto de MOF poroso.
- A temperaturas inferiores a 100 °C la síntesis no evoluciona. A 100 °C y empleando agua destilada como único disolvente se obtiene una pequeña cantidad de un polvo de color verde. Al duplicar la concentración de reactivos o adicionar un exceso de ligando, el producto final mantiene una textura muy similar.
- Un exceso de H3TMA en agua puede dar lugar a la formación de un gel viscoso e incoloro que podría dificultar el contacto entre el resto de los reactivos. Hay que asegurar su completa dilución.
- Al aumentar la temperatura hasta los 150 °C parece favorecerse el crecimiento de los núcleos, ya que se obtienen pequeños cristales de color verde (100NiO\_W150) (ver figura 10).

Se opta por realizar el resto de la síntesis en autoclave a 150 °C. La menor reactividad del óxido de níquel respecto al de cobre hace necesario alargar los tiempos de reacción.

Con la idea de obtener un híbrido entre las NPs de NiO y el MOF 100NiO\_W150, se repite su síntesis aumentando la cantidad de NiO-NPs. Para 236 mg de TMA, se añade el 120% y el 150% de NiO respecto a la síntesis estequiométrica 100NiO\_W150.

Tabla 2: Síntesis de MOFs a partir de NiO-NP (RS). Nombre asignado a los productos y especificaciones de las condiciones de reacción

Nombre	[NiO] (mol/L)	M:L	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
	0,0268	3:2	MeOH:W	50	
	0,0268	6:2	MeOH:W	50	
	0,0268	3:2	MeOH:W+NaOH	50	46
NiO_estq_W100	0,0268	3:2	W	100	48
NiO_excTMA_W100	0,0268	1:1	W	100	48
NiO_estq_W+NaOH100	0,0268	3:2	W+NaOH	100	48+72
100NiO_W100	0,0536	3	W	100	72
<b>100NiO_W150</b>	0,0536	3	W	150	96
<b>120NiO_W150</b>	0,0643	3,5	W	150	48
<b>150NiO_W150</b>	0,0803	4,9	W	150	48

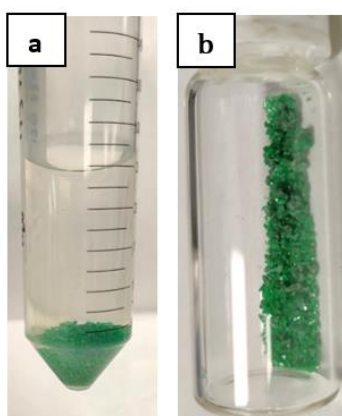


Figura 10: Imágenes de a) sobrenadante y precipitado durante el lavado y centrifugado b) producto de reacción recuperado de la síntesis de 120NiO\_W150

Los cristales verdes obtenidos (120NiO\_W150 y 150NiO\_W150, ver figura 10) muestran ciertas motas oscuras debido al exceso de NPs de NiO. La densidad de estos productos y su apariencia no parecen ser propios de un material poroso.

#### H3TMA + NiO-NPs/Sal

Como alternativa a la síntesis RS se sigue un procedimiento solvothermal similar al formulado por Gan *et al.* (63), con pequeñas variaciones (ver figura 11). Se parte de 482 mg de sal nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (1,625 mmol), 200 mg de H3TMA (0,903 mmol) y 27 mL de disolvente. Tras preparar la disolución del ligando y de la sal, la mezcla se somete a 15 minutos de agitación y un baño de ultrasonidos antes del calentamiento de 24 h a 150 °C en un autoclave de 50 mL de capacidad.



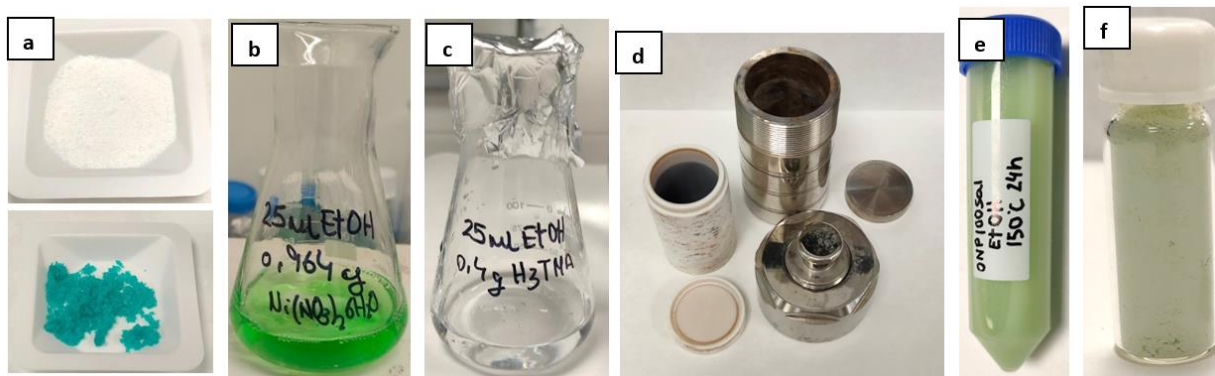


Figura 11: Proceso de síntesis solvotermal de 0NiO100Sal\_EtOH a) H3TMA (ligando, superior) y nitrato de níquel hexahidratado (sal, inferior) b) Disolución de la sal en una parte del disolvente (EtOH) c) Disolución del ligando en la parte restante del disolvente d) Autoclave y recipiente de teflón e) Mezcla recuperada tras la reacción, antes del centrifugado f) Producto lavado y secado

Se realizan algunas modificaciones, todas ellas indicadas en la tabla 3, con las que se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Cuando el disolvente es una mezcla de agua y etanol se obtienen unos cristales de color verde (50NiO50Sal\_WEtOH). Junto a ellos aparece una pasta de color blanco que podría tratarse de otra fase en la cristalización del producto.
- Cuando el disolvente es únicamente etanol, cualquiera de las proporciones NiO-NPs y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da lugar a una única fase consistente en un polvo muy ligero de color verde pálido.

Se opta por emplear etanol como medio de reacción para las síntesis posteriores, en las que para un mismo número de moles de precursor metálico (moles de níquel) se varían las proporciones de nitrato de níquel y NiO-NPs. Como en los casos anteriores, una vez transcurrido el tiempo de reacción se realiza el lavado y secado del producto. En este caso, el primer lavado es con EtOH y los otros 3 con MeOH.

Tabla 3: Síntesis de MOFs a partir de NiO-NPs y sal de nitrato de níquel. Nombre asignado a los productos y especificaciones de las condiciones de reacción

Nombre	[Ni] (mol/L)	Porcentaje de Ni procedente de NiO- NPs (% moles)	M:L	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
0NiO100Sal_EtOH	0,058	0	3,6:2	EtOH	150	24
50NiO50Sal_WEtOH	0,058	50	3,6:2	W: EtOH	150	24
50NiO50Sal_EtOH	0,058	50	3,6:2	EtOH	150	24
75NiO25Sal_EtOH	0,058	75	3,6:2	EtOH	150	24
25NiO75Sal_EtOH	0,058	25	3,6:2	EtOH	150	24
100NiO0Sal_EtOH	0,058	100	3,6:2	EtOH	150	24





Figura 12: Imágenes de algunos de los productos obtenidos a partir de mezclas de NiO-NPs y sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores metálicos y H3TMA como ligando. De izquierda a derecha 50NiO50Sal\_EtOH, 100NiO0Sal\_EtOH, 75NiO25Sal\_EtOH, 50NiO50Sal\_EtOH y 25NiO75Sal\_EtOH

En cuanto al aspecto de los productos (ver figura 12), cabe señalar que su color oscurece ligeramente al incrementar la proporción de NiO-NPs. También parece reducirse el volumen obtenido. Cuando el precursor metálico es 100% NiO-NPs y 0% sal de nitrato de níquel, se obtiene un polvo oscuro.

### 5.3 SÍNTESIS DE MOFs DE COBALTO

Se realizan distintas síntesis a partir de precursores de cobalto con el objetivo de obtener un MOF con la misma estequiometría que el MOF HKUST-1 (3 moles de metal y 2 moles de ligando TMA). Al igual que con el níquel, se comparan los resultados de los productos obtenidos a partir de distintas proporciones de óxido o sal precursora (cloruro de cobalto).

#### H3TMA + CoO-NPs/Sal

Siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía (64–66), por un lado, se pesan 641,5 mg de H3TMA (2,90 mmol) y se disuelven en 14 mL de DMF con agitación magnética. Por otro lado, 1,97 g (8,3 mmol) de cloruro de cobalto se disuelven en 14 mL de agua destilada y se adicionan a la disolución de H3TMA manteniendo la agitación durante 15 minutos. Los 28 mL totales de mezcla se introducen en el recipiente de teflón de un autoclave de 50 mL, que se calienta a 120 °C durante 72 horas.

Con la proporción de reactivos señalada se preparan productos a partir de mezclas de Comix-NPs y  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se comprueba el efecto de la temperatura. La cantidad de reactivos y condiciones de reacción quedan recogidos en la tabla 4. Los productos se lavan siguiendo el mismo procedimiento que en síntesis anteriores (ver figura 13).

A partir de las pruebas realizadas se obtienen algunas conclusiones:

- El producto 0Comix100Sal\_WDMF120 obtenido al seguir el procedimiento bibliográfico, está compuesto por dos fracciones. Se observan unos cristales brillantes de color carmesí (fracción gruesa, “0Comix100Sal\_WDMF-G”) y, en menor medida, aparece una fracción de color rosa pálido de cristales muy finos que se resuspenden fácilmente tras el centrifugado (fracción ligera, “0Comix100Sal\_WDMF-L”).
- El mismo procedimiento realizado a 175 °C da lugar a una única fracción de finos cristales de color morado oscuro (0CoO100Sal\_WDMF175).
- A partir de mezclas de Comix-NPs y cloruro de cobalto a 120 °C se obtienen unos cristales de color granate que oscurecen al aumentar la proporción de NPs.

*Tabla 4: Síntesis de MOFs a partir de Comix-NPs y sal de cloruro de cobalto. Nombre asignado a los productos y especificaciones de las condiciones de reacción*

Nombre	[Co] (mol/L)	Porcentaje de Co procedente de Comix-NPs (% moles)	M:L	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
0Comix100Sal_WDMF120	0,300	0	2,8:1	W: DMF	120	72
25Comix75Sal_WDMF120	0,300	25	2,8:1	W: DMF	120	72
50Comix50Sal_WDMF120	0,300	50	2,8:1	W: DMF	120	72
0CoO100Sal_WDMF175	0,300	100	2,8:1	W: DMF	175	72

### H3TMA+CoO-NPs

Al no encontrar bibliografía en la que se describa la síntesis de un MOF con H3TMA y CoO se proponen unas condiciones de reacción (concentración, temperatura y tiempo) basadas en la síntesis solvotermal a 175 °C y empleando CoO-NPs como precursor metálico.

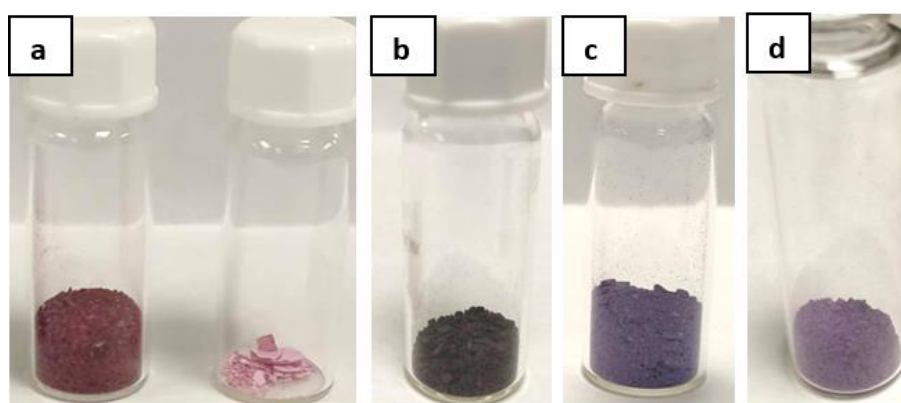
Se establece una concentración de 0,1 mol/L de ligando H3TMA y la adición en proporción estequiométrica de CoO-NPs. Siguiendo el procedimiento aplicado para las síntesis RS a partir de CuO, los principios de la denominada “química verde” y otros artículos (67,68), se opta por probar la síntesis empleando únicamente agua destilada como medio de reacción. La tabla 5 recoge las condiciones sintéticas.

Se preparan las disoluciones de precursor metálico y ligando: 329,5 mg de CoO-NPs (4,5 mmol) en 15 mL de agua, y 663,6 g de H3TMA en otros 15 mL de agua destilada. Ambas se mezclan manteniendo la agitación magnética. La mezcla se somete a 175 °C durante 72 horas. Tras el enfriamiento del autoclave, se lava su contenido.

Se repite esta síntesis con un exceso del 50 % de CoO-NPs para obtener el producto 150CoO\_W175. Tanto 100CoO\_W175 como 150CoO\_W175 poseen un aspecto similar a 0CoO100Sal\_WDMF175 (ver figura 13).

*Tabla 5: Síntesis de MOFs a partir de CoO-NPs. Nombre asignado a los productos y especificaciones de las condiciones de reacción*

Nombre	[CoO] (mol/L)	M:L	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
<b>100CoO_W175</b>	0,150	3:2	W	175	72
<b>150CoO_W175</b>	0,225	4,5:2	W	175	96



*Figura 13: Imágenes de los productos de síntesis solvotermal a) Fracción gruesa (izquierda, 0Comix100Sal\_WDMF120-G) y ligera (derecha, 0Comix100Sal\_WDMF120-L) b) 25Comix75Sal\_WDMF120 c) 0CoO100Sal\_WDMF175 y d) 100CoO\_W175*

## 5.4 INCORPORACIÓN DE $\text{TiO}_2$

Con el objetivo de recubrir el compuesto Hkust-CuO\_W, 25NiO75Sal\_EtOH y 150CoO\_W175 con  $\text{TiO}_2$  (MOF/ $\text{TiO}_2$ ), se someten a un tratamiento descrito por Bala *et al.* (59).

Se pesan 100 mg de MOF, se añaden 20 mL de EtOH y 20 mL de isopropanol. La mezcla se mantiene en agitación magnética y en un baño de hielo. A lo largo de 20 minutos, se adicionan lentamente 200  $\mu\text{L}$  de isopropóxido de titanio a Hkust-CuO\_W, 100  $\mu\text{L}$  a 25NiO75Sal\_EtOH y 50  $\mu\text{L}$  a 150CoO\_W. La agitación en frío continúa durante 48 h.

En el caso del níquel se repite el procedimiento. En este caso con una adición de 50  $\mu\text{L}$  de isopropóxido de titanio a 100 mg de 25NiO75Sal\_EtOH

Finalmente, se recuperan los productos, en el caso del MOF de cobre por filtración a vacío y en el resto por centrifugación. Los lavados se realizan con EtOH y para el secado se procede como en otros casos anteriores. Los nombres asignados para los productos obtenidos son “Hkust-CuO- $\text{TiO}_2$ ”, “25NiO75Sal- $\text{TiO}_2(100)$ ” y “25NiO75Sal- $\text{TiO}_2(50)$ ”, y “150CoO\_W175- $\text{TiO}_2$ ” (ver figura 14).

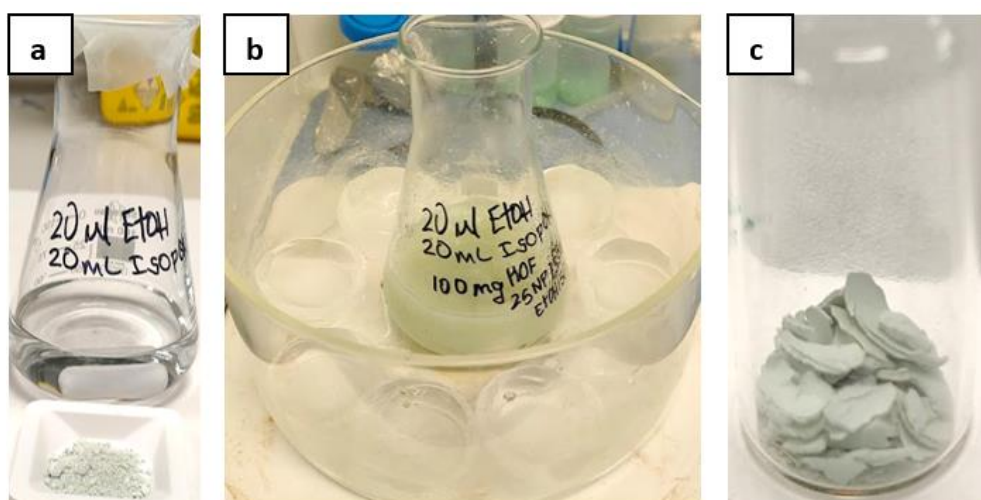


Figura 14: Proceso de incorporación de titanio a partir de isopropóxido de titanio. a) 100 mg de MOF 25NiO75Sal\_EtOH y mezcla de disolventes EtOH e isopropanol b) Mezcla de reacción en agitación y baño de hielo c) Producto lavado y seco

Por último, la figura 15 muestra los materiales seleccionados y depositados sobre los sustratos de PDMS y tras someterlos a la reacción de fotorreducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2$  como reductor.



*Figura 15: Muestras de MOFs distribuidas en los soportes de PDMS tras el experimento para la evaluación de la actividad fotocatalítica.*

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 MOFs DE COBRE

La figura 16 muestra los resultados de caracterización (difracción de rayos X, espectroscopía FTIR y absorción por espectroscopía de reflectancia difusa) de tres MOFs de cobre. Se han elegido la muestra Hkust-estq\_W, la muestra Hkust-CuO\_W y la muestra Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub> como representativas de los diferentes experimentos realizados. En la sección anexos 9.3.1 se presentan los resultados de caracterización del resto de muestras sintetizadas.

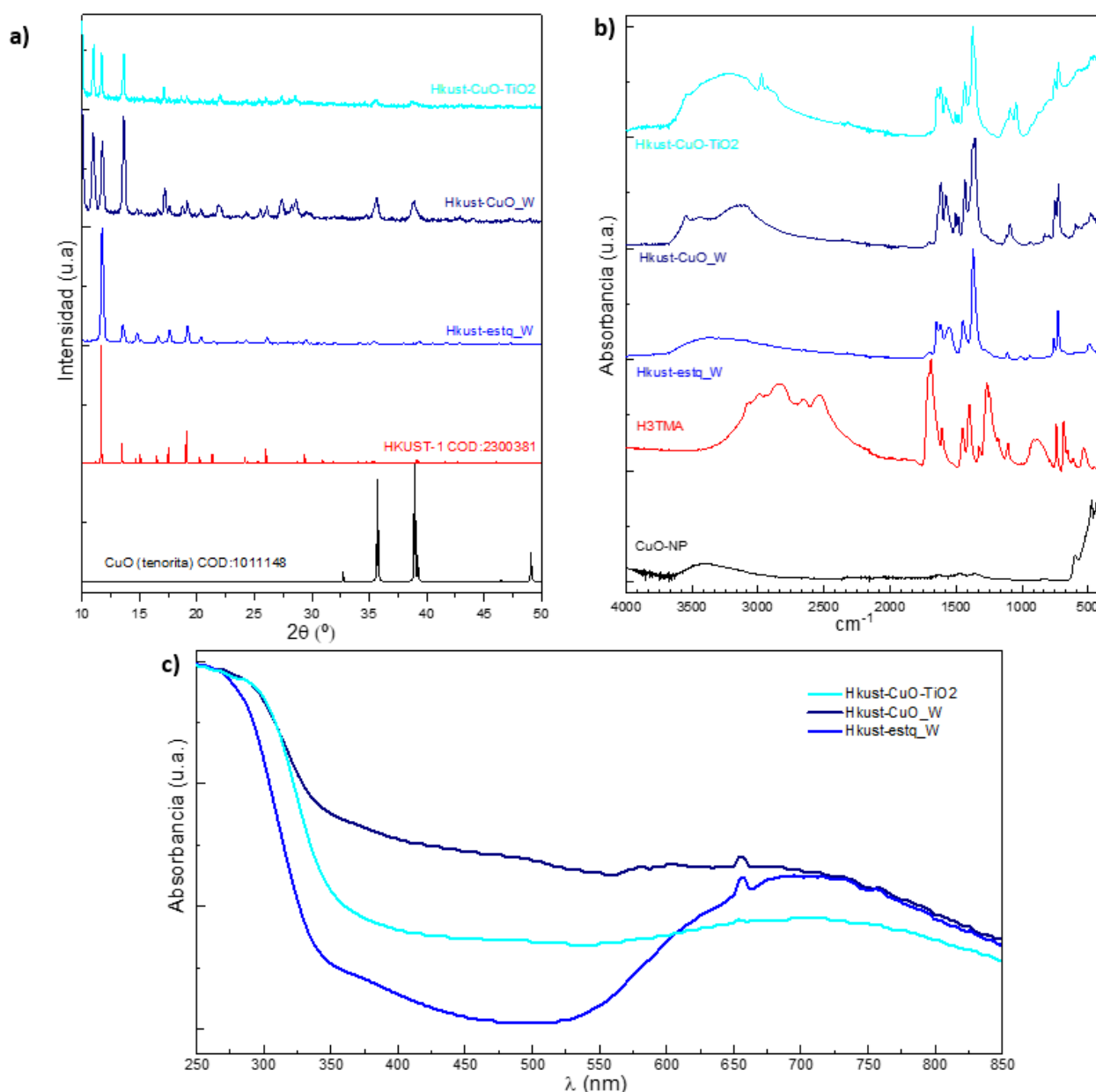


Figura 16: a) Patrones de difracción de CuO, HKUST-1 y productos de síntesis RS a partir de CuO-NPs, Hkust-estq\_W, Hkust-CuO\_W y Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub> b) Espectros de absorción IR-ATR c) Espectros normalizados de absorción aparente por reflectancia difusa

Los difractogramas presentados en la figura 16a corroboran que la estructura de la muestra Hkust-estq\_W, sintetizada en agua con una mezcla estequiométrica de reactantes, corresponde a la estructura del MOF HKUST-1<sup>4</sup>. Resultado similar se observa cuando se adiciona un exceso de ligando (muestra Hkust-excTMA\_W, figura a 1), lo que revela que, bajo las mismas condiciones de reacción que el resto de las síntesis, la adición de un exceso de ligando no implica una alteración en la estructura ni una mejora en la cristalinidad final del compuesto.

Cuando en la relación entre precursores hay un exceso de CuO-NPs (muestra Hkust-CuO\_W), aparecen nuevos picos (entre  $2\theta = 35-40^\circ$ ) en el patrón de difracción, que se identifican con las señales propias de la tenorita (CuO, sistema monoclinico, celda unidad C2/c). Además, la intensidad relativa de los picos (222) y (400), situados respectivamente a  $2\theta = 11,76$  y  $13,60^\circ$ , varía, lo que podría sugerir un crecimiento preferencial de los cristales distinto gracias a los cristales de siembra. Esto hace suponer que se ha logrado la integración de las CuO-NPs en la estructura del MOF obteniendo un material híbrido. También aparece un pico no característico del HKUST-1 a  $2\theta = 10,97^\circ$  que podría deberse a un ligero cambio en la estructura debido a una diferente interacción entre el ligando y el centro metálico.

Las imágenes de microscopía electrónica presentadas en la figura 17 también confirman la presencia de CuO al aumentar la adición de CuO-NPs en la síntesis. En ellas, pueden apreciarse CuO-NPs distribuidas en los cristales del MOF. En la imagen TEM pueden apreciarse los canales que dan lugar a la estructura porosa y cristalina del HKUST-1 (figura 17b).

Por las imágenes SEM (figura 17d y e) también pueden apreciarse algunas diferencias en el tamaño de los cristales de HKUST-1, que son más pequeños en la síntesis con mezcla estequiométrica Hkust-estq\_W en comparación con los de Hkust-CuO\_W, en la que el ligando ha sido adicionado en defecto respecto al precursor metálico. Esto puede dar idea, al contrario de lo que se esperaría, de que no todas las semillas de CuO van a favorecer la nucleación. Parte de los nutrientes aportados por las semillas se incorporan a los cristales formados, en lugar de seguir creciendo como ocurre cuando la mezcla es estequiométrica.

Por último, se procedió a adicionar TiO<sub>2</sub> sobre el compuesto Hkust-CuO\_W dando lugar a la muestra Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub>. No se observan cambios estructurales en su difractograma con respecto al material original, ni tampoco se observan los picos característicos de las principales fases del TiO<sub>2</sub> (anatasa y rutilo). Las imágenes de microscopía (TEM, figura 17c; y SEM, figura 17f) muestran cómo las partículas del MOF son envueltas por el óxido semiconductor. Se observa que el TiO<sub>2</sub> adquiere cierta forma granular, de tamaños de partícula estimados entre 150 y 250 nm, que se adhiere a las superficies del MOF.

---

<sup>4</sup> Los difractogramas empleados como referencia son presentados en las gráficas mediante las siglas de “Crystallography Open Database” (COD) y el respectivo código ID con el que son registradas en la página web <http://www.crystallography.net/cod/search.html>



La cantidad de isopropóxido de titanio adicionada parece excesiva y podría limitar la función del MOF en la reacción (69). Se buscaba recubrir los cristales de MOF con una capa fina de titania. En las siguientes incorporaciones de este reactivo se decide adicionar una menor cantidad para evitar el exceso de  $\text{TiO}_2$  libre que se observa en las imágenes

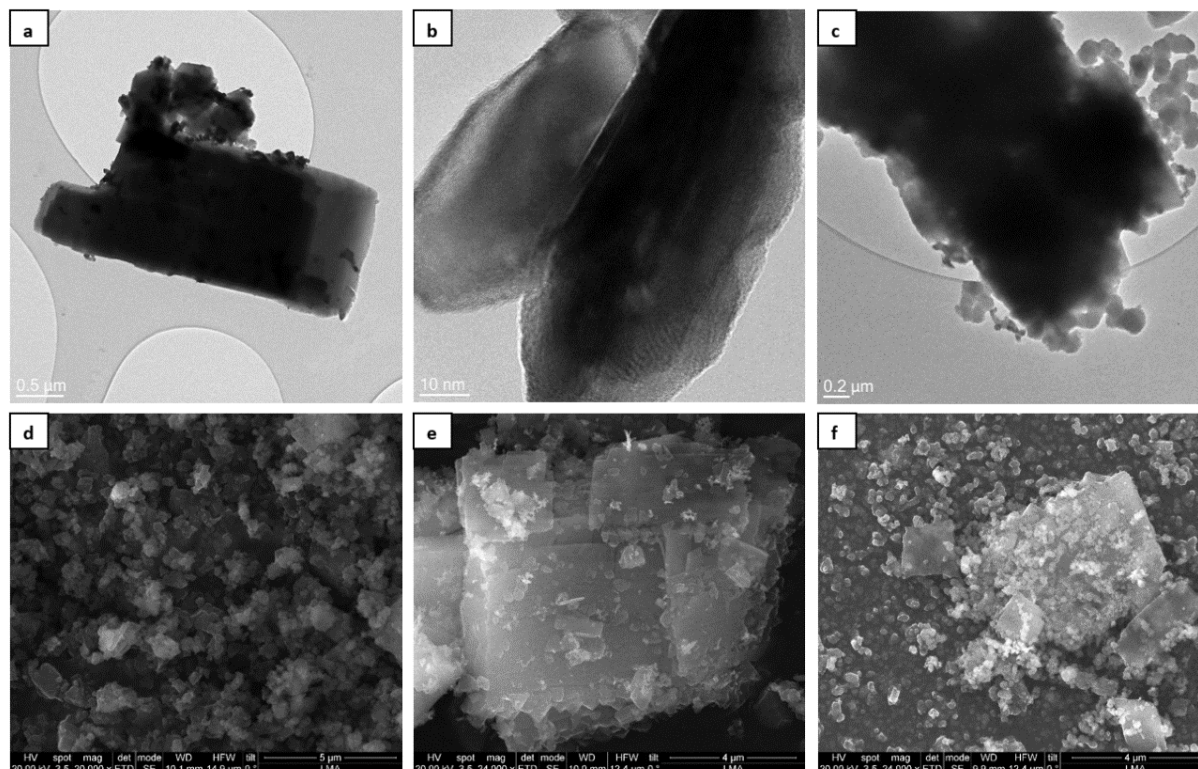


Figura 17: Imágenes TEM de a y b)  $\text{Hkust-CuO\_W}$  c)  $\text{Hkust-CuO-TiO}_2$ . Imágenes SEM de d)  $\text{Hkust-estq\_W}$  e)  $\text{Hkust-CuO\_W}$  f)  $\text{Hkust-CuO-TiO}_2$

En cuanto a la espectroscopía IR-ATR, presentada en la figura 16b, pueden mencionarse algunos aspectos. Tanto la muestra con exceso de ligando,  $\text{Hkust-excTMA\_W}$  (ver anexos, figura a 2), como la estequiométrica,  $\text{Hkust-estq\_W}$  (figura 16b) no muestran señales de agua entre los  $2700$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  (70), mientras que en el espectro del compuesto  $\text{Hkust-CuO\_W}$  se detecta una señal amplia entre  $3000$ - $3500\text{ cm}^{-1}$ .

En la muestra a la que se le ha adicionado titania,  $\text{Hkust-CuO-TiO}_2$ , se observan nuevas bandas ( $300\text{ cm}^{-1}$ ) y variaciones en la intensidad de algunas de las señales presentes en  $\text{Hkust-CuO\_W}$  (23,71) como consecuencia de la adición de  $\text{TiO}_2$ .

En todos los casos se aprecia una señal a  $490\text{ cm}^{-1}$ , que se ha atribuido a la interacción Cu-O (70), y el intenso pico a  $1370\text{ cm}^{-1}$  al enlace C-O de los grupos carboxilo (72).

Los espectros de absorción UV-Vis aparente obtenidos por espectroscopía de reflectancia difusa presentan dos zonas principales (figura 16c). A menores longitudes de onda ( $250$ - $350\text{ nm}$ ) la banda es atribuida a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los *linkers* aromáticos, mientras que la banda a  $550$ - $850\text{ nm}$  es atribuida a las transiciones d-d de los centros metálicos de cobre, dando el color azul característico.



Al igual que lo mostrado por las otras técnicas, los espectros de absorción de los MOFs sintetizados en proporciones estequiométricas dan lugar a perfiles de absorción prácticamente idénticos (figura 16a y anexo figura a 2). La longitud de onda a la que tiene lugar las absorciones no varía.

Al incorporar mayor cantidad de CuO (Hkust-CuO\_W) la banda de absorción situada entre los 250 y 350 nm muestra un desplazamiento batocrómico. También se produce este fenómeno en el producto de adición de TiO<sub>2</sub>. El CuO parece favorecer la absorción en el rango del espectro visible, 400-600 nm.

También se llevó a cabo la caracterización termogravimétrica de estos materiales. Las curvas TGA obtenidas (ver anexo, figura a 3) muestran dos pérdidas de masa considerables y claramente diferenciadas. Estos resultados parecen estar de acuerdo con otros estudios sobre el compuesto HKUST-1 (72–74). La primera pérdida, de entre el 15 y el 29% de masa, se produce en un rango de temperaturas de 60-220 °C. Este primer salto de la curva TGA es debido a la liberación de los poros del agua adsorbida o de los disolventes empleados durante la síntesis y el lavado. Al mismo tiempo, en este rango de temperaturas es posible diferenciar dos tramos: uno entre 0 y 100 °C, y otro a partir de los 120 °C. Los poros de mayor volumen se liberarían a menor temperatura (0-100 °C), mientras que los menos accesibles requerirían de temperaturas superiores.

La segunda pérdida se produce a partir de 297 °C, supone entre un 40 y un 46% de la masa. Ésta corresponde con un pico en la curva de DSC y se debe a la degradación del ligando. El compuesto Hkust-CuO\_W es el primero en sufrir este proceso (297,5 °C), seguido de Hkust-estq\_W (302 °C) y Hkust-excTMA\_W. Esto sugiere el debilitamiento de la estructura del MOF HKUST-1 al incorporar un exceso de metal, al igual que se ha concluido de la observación por XRD.

Considerando que la primera pérdida es de disolvente, que la segunda se debe únicamente al ligando TMA y que el peso final corresponde a CuO, puede hacerse una estimación de las proporciones molares en cada producto, tal y como se ha calculado en la tabla a 2 del anexo. Por un lado, se comprueba que la adición de un exceso de ligando en Hkust-excTMA\_W da lugar a la relación estequiométrica propia del MOF HKUST-1. Por otro lado, hay que señalar que la adición de una mayor proporción de CuO-NPs podría implicar una menor retención de humedad en comparación con Hkust-estq\_W como consecuencia de menores tamaños de poro o poros más inaccesibles. No obstante, ha de tenerse en cuenta que la proporción del disolvente depende en gran medida del tratamiento durante el secado.

Por último, y casi lo más importante a efectos de que los materiales deben de tener una alta porosidad, la tabla 6 muestra los valores de la caracterización textural de estos materiales.

Tabla 6: Valores de área superficial específica calculados a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$  con los modelos BET y de Langmuir de los productos de RS a partir de CuO-NPs: Hkust-estq\_W, Hkust-CuO\_W y Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub>

Nombre	BET			Langmuir		
	m <sup>2</sup> /g	±	R <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> /g	±	R <sup>2</sup>
Hkust-estq_W	487,44	11,66	1,00	674,27	1,78	1,00
Hkust-CuO_W	73,30	1,58	1,00	101,56	0,56	1,00
Hkust-CuO-TiO <sub>2</sub>	390,94	4,96	1,00	541,24	4,83	1,00

El valor de superficie específica según el modelo BET del compuesto Hkust-estq\_W resulta ser de 487,44 m<sup>2</sup>/g. Este valor es considerablemente inferior al presentado en distintas publicaciones (72,75,76). Puede que el proceso de lavado no fuera del todo efectivo, pero principalmente puede ser que el proceso de RS no haya dado lugar a estructuras totalmente resueltas. El valor de superficie específica se reduce al incorporar CuO-NPs, como era de esperar al tratarse de partículas densas. Sin embargo, para el producto de adición de isopropóxido de titanio se incrementa bastante, alcanzando un valor de 390,94 m<sup>2</sup>/g (según el modelo BET) aunque sin llegar a ser tan alto como el de Hkust-estq\_W. Esto se debe a la rugosidad mesoporosa de la capa de TiO<sub>2</sub> formada (53) y a que, probablemente, parte de las CuO-NPs que no estuvieran bien adheridas o integradas al sustrato MOF se hayan eliminado durante la síntesis de TiO<sub>2</sub> y posteriores lavados. Sin embargo, aunque las áreas de superficie específica no han sido las esperadas, para un proceso catalítico son lo suficientemente altas como para considerar las muestras como materiales activos.

## 6.2 MOFs DE NÍQUEL

En este apartado se muestra la caracterización de los materiales seleccionados basados en MOF de níquel. La figura 18a muestra los resultados de caracterización de difracción de rayos X del óxido de níquel, del ligando H3TMA, del producto sintetizado a partir de NiO-NPs en proporción estequiométrica (100NiO\_W150), de la muestra sintetizada únicamente a partir de sal como precursor metálico (0NiO100Sal\_EtOH), de la obtenida a partir de una mezcla de NiO-NPs y nitrato de níquel (25NiO75Sal\_EtOH) y de la adición de 50  $\mu$ L de isopropóxido de titanio a 100 mg de la misma (25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>(50)). En la figura 18b se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas a partir de NiO-NPs como precursor metálico y de algunas referencias.

En la sección de anexos 9.3.2 se presentan los resultados de caracterización del resto de muestras sintetizadas (figura a 4 - figura a 10).

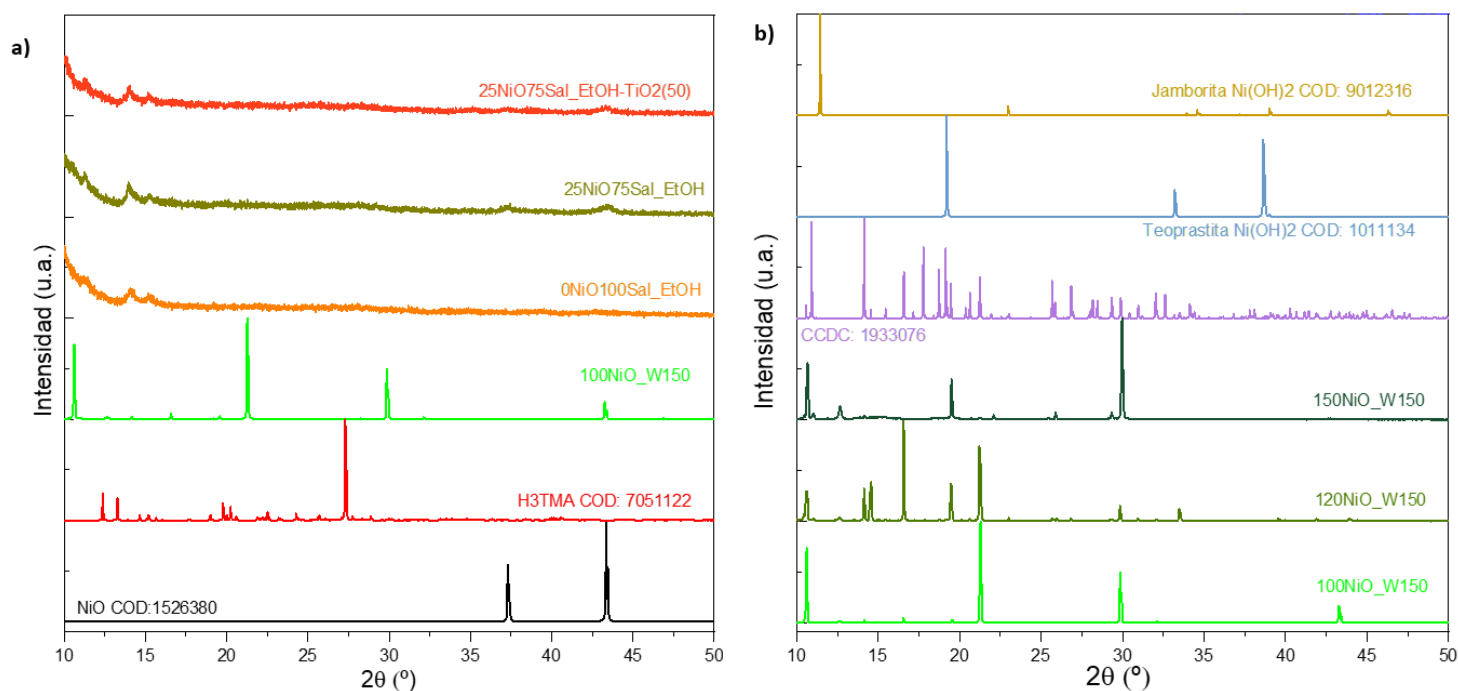


Figura 18: a) Difractogramas de NiO, H3TMA, muestras 100NiO\_W150, 0NiO100Sal\_EtOH, 25NiO75Sal\_EtOH y 25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>(50) b) Difractogramas de las muestras obtenidas por RS de 100NiO\_W150, 120NiO\_W150 y 150NiO\_W150, y difractogramas del MOF presentado en (77) (CCDC<sup>5</sup>: 1933076, fórmula [Ni<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]) y polimorfos de Ni(OH)<sub>2</sub>

El difractograma del producto 100NiO\_W150 (figura 18a) sintetizado en las proporciones estequiométricas ligando/metal y a 150 °C, da lugar a picos de gran intensidad ( $2\theta = 10,61; 21,27; 29,85$  y  $43,27^\circ$ ) que revelan su estructura cristalina, pero que no se corresponden plenamente con el MOF esperado. Al repetir la síntesis incorporando una mayor proporción de NiO-NPs (150NiO\_W150 y

<sup>5</sup> El difractograma puede encontrarse en la página web de “The Cambridge Crystallographic Data Centre” (CCDC) (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>) introduciendo el ID incluido en la figura 18b.

120NiO\_W150) aparece un patrón de difracción distinto y no se observan las señales propias del NiO (figura 18b). También se producen cambios en la intensidad de las señales ya mencionadas.

Se deduce que el NiO podría haber sufrido algún cambio estructural durante el proceso sintético. Al comparar los resultados con los patrones de difracción de polimorfos del compuesto  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (jamborita, COD: 9012316; teoprastita, COD: 1011134) se observan ciertas coincidencias, por lo que podrían estar presentes en las muestras. En cualquier caso, el difractograma de 100NiO\_W150 es distinto al esperado y, al compararlo con algunos patrones presentados en artículos sobre la síntesis de MOFs de níquel en agua, se observa que algunos picos coinciden en posición, aunque no en intensidad; aspecto de los cristales y estabilidad térmica (según la curva TGA, ) (77).

Debido a que no se obtuvo el resultado esperado se procedió a realizar una síntesis mixta de siembra con NP de NiO y nitrato de níquel como principal nutriente y etanol como disolvente. Los patrones de difracción de estos compuestos (0NiO100Sal\_EtOH y 25NiO75Sal\_EtOH, figura 18a) no son muy definidos, por lo que es de suponer que son compuestos más amorfos. En ellos se aprecian dos pequeños picos de difracción entre  $12^\circ$  y  $15^\circ$ , además de las señales de NiO ( $37^\circ$  y  $43^\circ$ ) en el compuesto 25NiO75Sal\_EtOH.

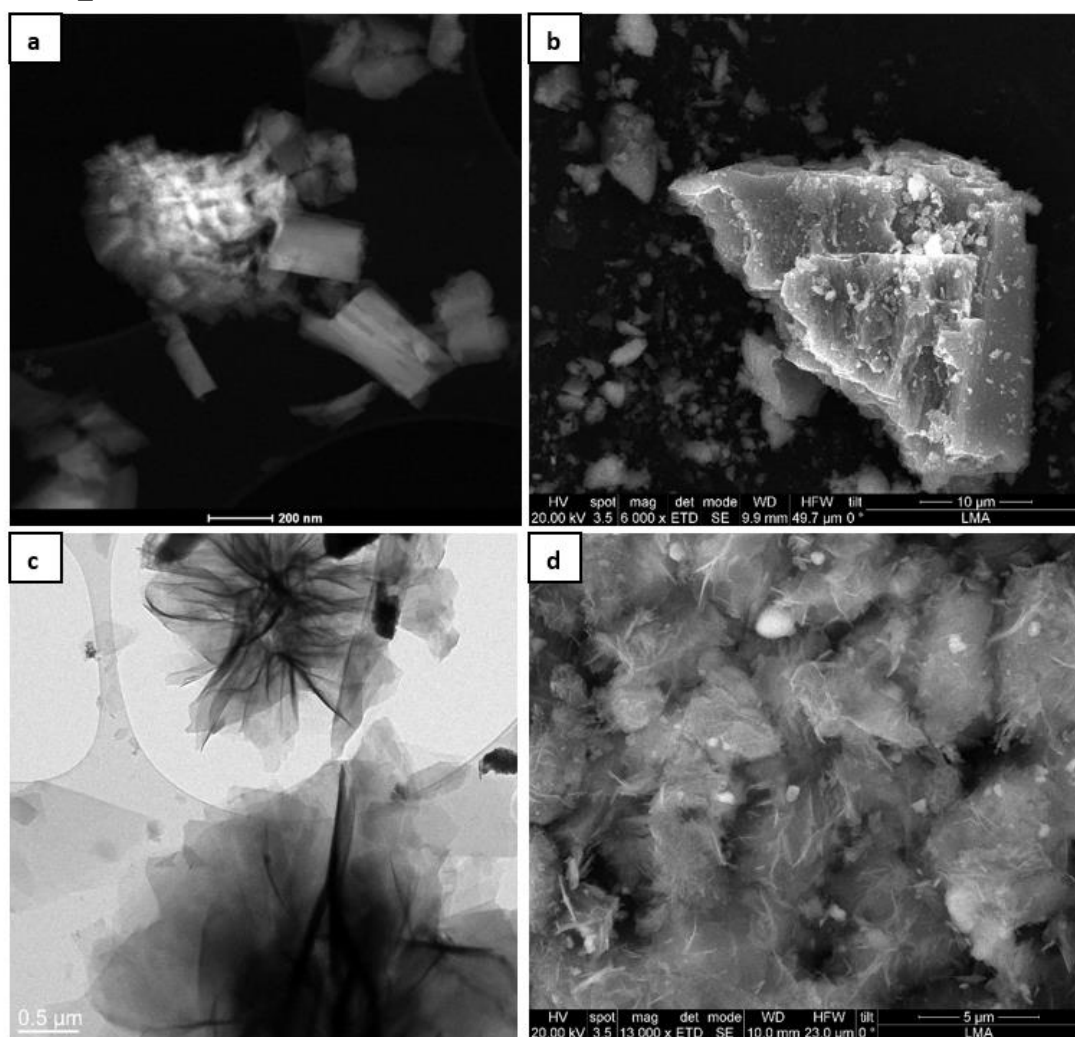


Figura 19: Imágenes a) STEM de 120NiO\_W150 b) SEM DE 150NiO\_W150 c) TEM y d) SEM de 25NiO75Sal\_EtOH

Las imágenes de microscopía electrónica (ver figura 19, figura a 9-10) hacen evidentes las diferencias estructurales de los productos obtenidos a partir de NiO-NPs, por RS en agua, y cuando se emplea como nutriente la sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en etanol. En el caso de los productos obtenidos a partir de NP de NiO las estructuras no están bien definidas (ver figura 19a), mientras que la morfología de los derivados de nitrato de níquel (0NiO100Sal\_EtOH y 25NiO75Sal\_EtOH) muestra la estructura en forma de flor (ver figura 19c y d) descrita en otras investigaciones (78).

Sobre la estructura del compuesto 25NiO75Sal\_EtOH se observa la presencia de NPs de NiO que no habrían acabado de reaccionar, cumpliendo con el objetivo deseado al quedar integradas como un óxido metálico.

Las diferencias texturales analizadas mediante adsorción de  $\text{N}_2$  de los productos obtenidos a partir de NiO y de nitrato de níquel son considerables. Como preveían los análisis previos comentados, a partir de NiO-NPs en agua se obtienen materiales con un valor muy bajo de superficie específica, de solamente  $10,06 \text{ m}^2/\text{g}$  (según el modelo BET aplicado a la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ ) en el caso de 100NiO\_W150, mientras que el producto de la síntesis a partir de sal de níquel supera los  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y sería, en principio, más adecuado para capturar  $\text{CO}_2$  gas. En el anexo se incluye un breve comentario al respecto (sección 6.2) Como sucedía en el caso del HKUST-1, la adición de un mayor porcentaje de NiO-NPs se traduce en una reducción del valor de este parámetro.

*Tabla 7: Valores de área superficial específica calculados a partir de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  con los modelos BET y de Langmuir de los productos obtenidos a partir de NiO-NPs en agua (100NiO\_W150 y 120NiO\_W150) y de las síntesis a partir de mezclas de NiO-NPs y nitrato de níquel (0NiO100Sal\_EtOH, 25NiO75Sal\_EtOH y 25NiO75Sal-TiO2)*

Nombre	BET			Langmuir		
	$\text{m}^2/\text{g}$	$\pm$	$\text{R}^2$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\pm$	$\text{R}^2$
100NiO_W150	10,06	0,20	1,00			
120NiO_W150	1,07	0,05	0,99			
0NiO100Sal_EtOH	103,96	0,49	1,00	153,61	5,61	1,00
25NiO75Sal_EtOH	54,77	0,13	1,00	85,09	2,74	1,00
25NiO75Sal-TiO2(100)	62,74	0,33	1,00			
25NiO75Sal-TiO2(50)	63,24	0,43	1,00	94,40	2,59	1,00

En cuanto a los resultados del análisis termogravimétrico (figura a 8) de estos materiales también se pueden extraer las mismas conclusiones. En los productos derivados de la síntesis con NP de níquel, destacan dos pérdidas de masa en las curvas TGA. La primera ocurre hasta los  $270^\circ\text{C}$ , con la descomposición parcial de los grupos hidroxilos, y la segunda a partir de  $385^\circ\text{C}$ , en la que tendría lugar la cristalización de óxidos de níquel (79). La diferencia es clara si se observa que la muestra sintetizada a partir de la sal (0NiO100Sal\_EtOH) presenta una pérdida de masa de entorno al 10% a temperaturas menores de  $200^\circ\text{C}$ , lo que da idea de su porosidad. La descomposición del material se observa a  $325$  y  $381^\circ\text{C}$ , a temperaturas algo inferiores a las obtenidas con los productos sintetizados solamente con NPs, lo que también da idea de que el sólido es poroso y no denso como los otros.

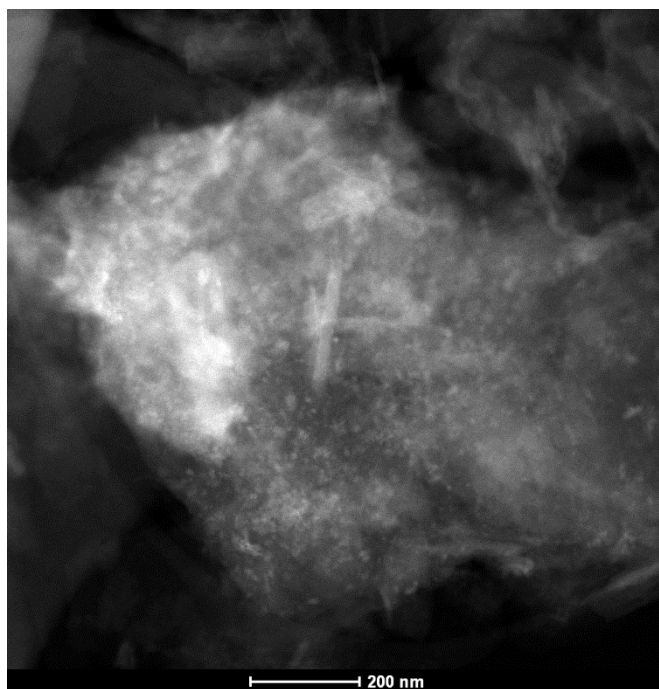
En el anexo (tabla a 3) se determinan las proporciones molares entre el metal, ligando y disolvente. Suponiendo que el producto final del calentamiento es NiO y que en la segunda pérdida se pierde el ligando TMA, parece que los productos habrían incorporado correctamente los excesos de NiO-NPs.

A partir de estos datos se puede decir que la síntesis a partir de NiO da lugar a productos más estables, pero menos porosos, que los derivados de la sal nitrato de níquel.

No hay que olvidar que, según la bibliografía (80), los productos sintetizados a partir de H3TMA y distintas sales de níquel pueden poseer características muy variadas que dependen en gran medida de las condiciones sintéticas (disolvente, pH, temperatura, base o concentración) (25). Esta es la principal razón por la que ha decidido profundizarse en los materiales sintetizados a partir de mezclas de nitrato de níquel y NiO-NPs, centrando la atención en los compuestos 0NiO100Sal\_EtOH, 25NiO75Sal\_EtOH y sus productos de adición de titania, 25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>.

También se realizó la caracterización de absorción UV-Vis (figura a 4 y figura a 5) y la espectroscopía FT-IR (figura a 6 y figura a 7). Ambas son discutidas en el anexo (sección 9.3.2).

Las imágenes STEM de 25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>(50) (figura 20) no muestran con tanta claridad como con el cobre la adición de TiO<sub>2</sub>.



*Figura 20: Imagen STEM de 25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>(50)*

### 6.3 MOFs DE COBALTO

Al igual que en los apartados anteriores se van a presentar los resultados de caracterización de las muestras síntesis de MOFs de cobalto.

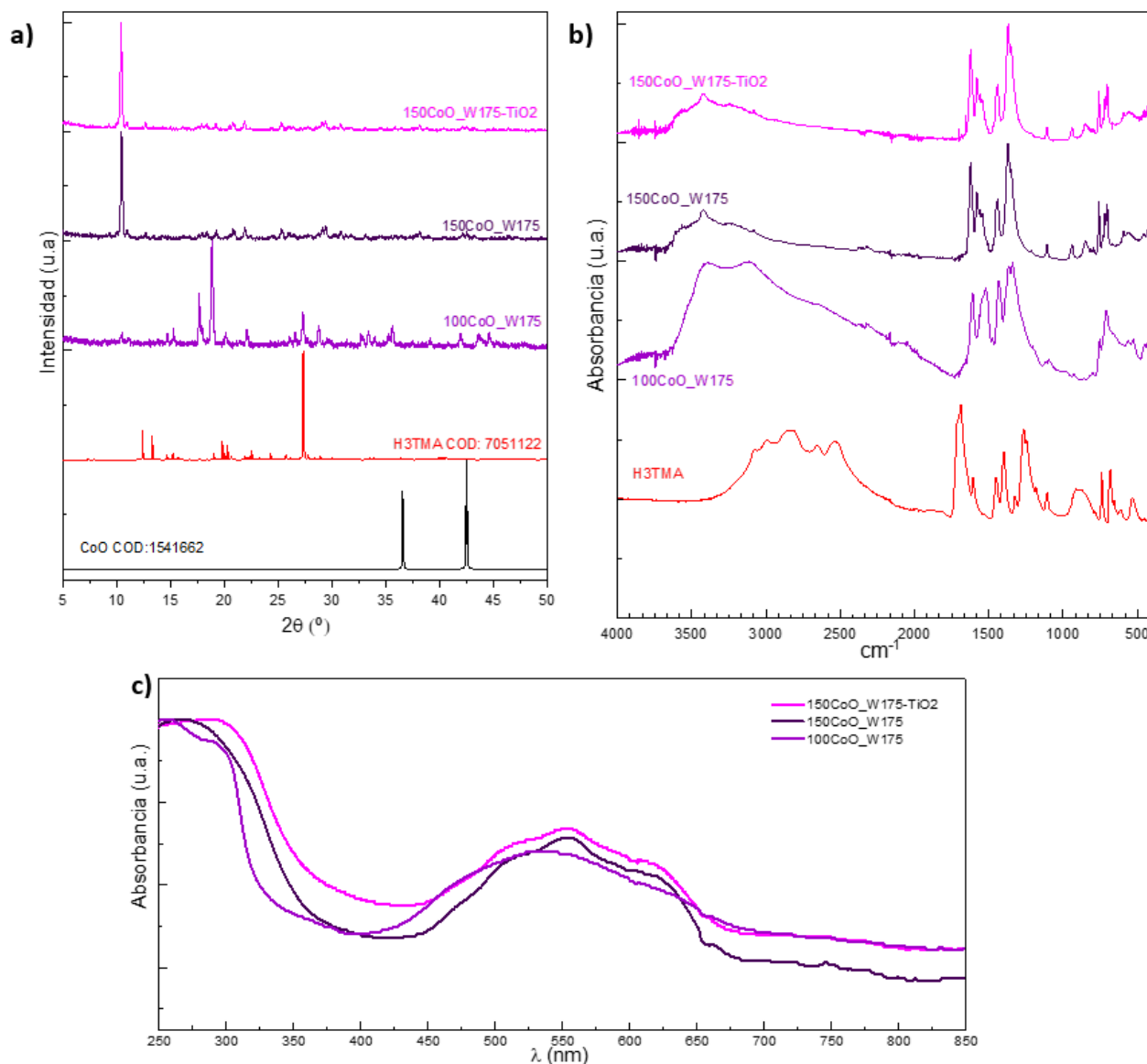


Figura 21: a) Patrones de difracción de los productos de RS a partir de CoO-NPs a 175 °C b) Espectros de absorción IR-ATR c) Espectros UV-Vis de absorción aparente normalizados

Todos los productos presentan patrones de difracción que sugieren estructuras cristalinas. Como se ha descrito en la sección de síntesis 1.1, se obtuvieron dos fracciones (ligera y gruesa) durante la síntesis del compuesto 0Comix100Sal\_WDMF120 siguiendo el procedimiento bibliográfico descrito en (66,81), cuyos difractogramas coinciden en la posición de varios picos, aunque poseen intensidades distintas (figura a 11). La fase ligera 0CoO100Sal\_WDMF120-L posee un patrón de difracción idéntico al presentado en (66), mientras que la señal a  $2\theta = 14,6^\circ$  de 0Comix100Sal\_WDMF120-G responde al difractograma presentado en (81). Esto podría ser consecuencia de diferencias en el crecimiento y el



tamaño de los cristales. Al emplear una mezcla del 25 % de CoO-NPs y 75% de cloruro de cobalto como precursores metálicos, el patrón de difracción se mantiene igual que para la 0Comix100Sal\_WDMF120-G. Al aumentar la temperatura de síntesis (0CoO100Sal\_WDMF175) se obtiene una estructura distinta.

El producto 100CoO\_W175 obtenido vía RS posee un patrón de difracción (figura 21a) en el que destacan dos señales a  $2\theta$  igual a 17,6 y 18,9°, que parece coincidir con la estructura presentada en algunos artículos (44,67). La incorporación en el medio de reacción de una mayor proporción de CoO-NPs no queda reflejada en el difractograma de 150CoO\_W175, que coincide con el patrón presentado en (82) y en el que destaca el pico situado a un ángulo  $2\theta = 10,5^\circ$ . En dicho artículo se explica la transformación estructural del MOF  $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  como consecuencia de su exposición a la humedad y el aire. Este cambio hace que los átomos de cobalto (II) coordinados tetraédricamente adquieran una disposición octaédrica en presencia de humedad, lo que supone el cambio de color de morado intenso a rosa pálido. Por tanto, 100CoO\_W175 y 150CoO\_W175 podrían ser el mismo producto expuesto a condiciones ambientales diferentes.

Tampoco puede apreciarse la adición de óxido de titanio en 150CoO\_W175-TiO<sub>2</sub>, tal y como se discutía en el MOF de cobre.

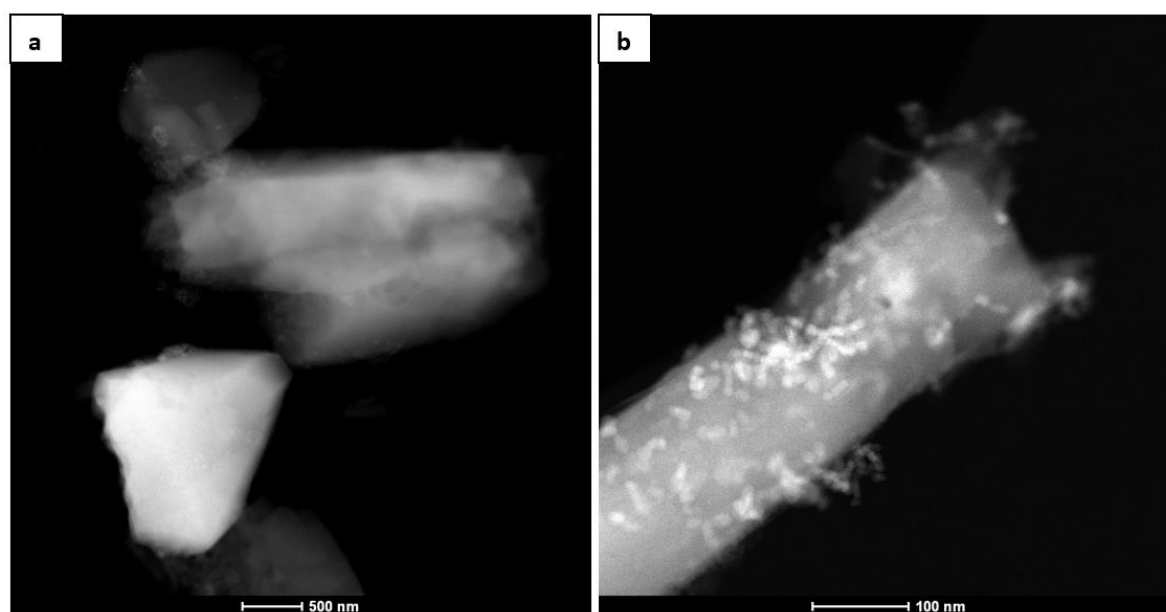


Figura 22: Imágenes STEM de a) 100CoO\_W175 y b) 150CoO\_W175

Tabla 8: Valores de área superficial específica calculados a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> con los modelos BET y de Langmuir de los productos obtenidos a partir de cloruro de cobalto y de los obtenidos únicamente a partir de CoO-NPs

Nombre	BET			Langmuir		
	m <sup>2</sup> /g	±	R <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> /g	±	R <sup>2</sup>
0Comix100Sal_WDMF120	13,40	0,14	1,00	20,47	0,88	0,99
0CoO100Sal_WDMF175	8,15	0,24	1,00	11,70	0,17	1,00
100CoO_W175	4,93	0,29	0,99	7,81	0,45	0,99
100CoO_W175-Lavado	6,20	0,13	1,00	8,99	0,17	1,00



En cuanto al análisis textural, hay que señalar que por lo general los MOFs de cobalto en los que el linker orgánico es H3TMA suelen presentar valores de área superficial específica inferiores a las obtenidas con otros metales (25,67). En este caso, esto también se cumple, aunque los valores obtenidos hacen suponer que no son materiales microporosos. A partir de la sal de cobalto y una mezcla de DMF y agua se ha logrado un material con un valor de  $13,40 \text{ m}^2/\text{g}$ , según el modelo BET, que es próximo a los  $16,33 \text{ m}^2/\text{g}$  indicados en la bibliografía (66) y que se reduce al aumentar la temperatura de síntesis. Empleando CoO como precursor metálico, este valor disminuye hasta  $4,93 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se comprueba que con un segundo lavado con MeOH<sup>6</sup> y el secado a vacío es posible mejorar el resultado, alcanzando un valor próximo al descrito en otros artículos ( $6,85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (83).

Aunque estos resultados no parecen ser suficientes para la consideración de los materiales como parte estructural del catalizador buscado, no han sido descartados. La diferencia en los resultados de superficie específica de los MOFs preparados mediante las dos síntesis (a partir de CoO-NPs en agua y a partir de cloruro de cobalto en mezcla de agua y DMF) no es tan acusada como en el caso del níquel y se opta por profundizar en el estudio de los productos obtenidos a partir de CoO-NPs en agua.

Es posible que modificando algunos parámetros sintéticos pudiera logarse una mayor capacidad de adsorción y un aumento en la porosidad (25).

En la imagen de microscopio electrónico de transmisión de la muestra 100CoO\_W175 (figura 22a) puede apreciarse una forma más o menos prismática de los cristales. Sobre esta estructura se aprecian las finas CoO-NPs, en el caso de 150CoO\_W175 (figura 22b). La disposición entre ambos componentes es muy satisfactoria al cumplir con los objetivos buscados. Ambas partes parecen estar muy bien integradas gracias al crecimiento RS y podrían dar lugar a importantes efectos sinérgicos, por lo que estos MOFs no serán descartados como posibles candidatos.

En el anexo se han incluido imágenes STEM y los análisis EDX de algunos de estos compuestos de cobalto (ver figuras a 14-17).

La comparación de los espectros de absorción de IR de los distintos compuestos de cobalto apunta a diferencias en la disposición de los átomos en las distintas estructuras. En la síntesis 0CoO100Sal\_WDMF120 (figura a 12) se aprecian las señales propias de los enlaces N-H ( $2890$  y  $2780 \text{ cm}^{-1}$ ), al coordinarse parte del disolvente DMF. El mismo procedimiento realizado a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  no las muestra.

Los espectros (figura 21b) de los compuestos 100CoO\_W175, con una banda ancha ( $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ ) asociada a las moléculas de agua (72), y 150CoO\_W175 son muy similares a los descritos en (82).

---

<sup>6</sup> El proceso del segundo lavado es el siguiente: se pesan 200 mg del producto obtenido tras el primer proceso de lavado. Se adicionan 20 mL de MeOH. La mezcla se mantiene en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos y se centrifuga a 9000 rpm durante 25 minutos. Se retira el sobrenadante. El precipitado se deja secando a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  y a vacío durante, al menos, 6 horas.

No se aprecia la banda propia del enlace C=O en torno a  $1680\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  del ácido H3TMA y destacan las bandas en torno a  $1645\text{-}1550$  y  $1470\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ , que podrían corresponder a las vibraciones asimétricas y simétricas de los carboxilatos desprotonados (66). En el espectro de 0Comix100Sal\_WDMF120 (figura a 12) resultan especialmente intensas y, junto a ellas, aparece una banda que podría pertenecer al enlace C=O del disolvente DMF ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ).

En los espectros de absorción aparente de UV-Vis (figura 21c) se observan dos regiones. En el rango de  $450\text{-}650\text{ nm}$ , la intensidad de la absorción es considerable. La banda de esta zona se desplaza a mayores longitudes de onda cuando el material se sintetiza a  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura a 13) o al incorporar una mayor cantidad de CoO-NPs. La adición de  $\text{TiO}_2$  también implica el desplazamiento batocrómico del espectro, como ocurría con el cobre y el níquel.

## 6.4 CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La difracción de rayos X y el análisis textural ponen de manifiesto las cualidades del MOF HKUST-1 derivado de CuO. De entre los distintos MOFs sintetizados, son los productos obtenidos vía RS de CuO-NPs los que mayores áreas de superficie específica poseen. Como se ha mencionado anteriormente, cumplir este requisito es fundamental para su aplicación catalítica.

Por otro lado, hay que destacar que la mayor reactividad del óxido de cobre (II) frente a la del óxido de níquel (II) o la de los óxidos de cobalto facilita el proceso de obtención del MOF correspondiente. En poco tiempo, baja temperatura y agua puede obtenerse HKUST-1 con un alto grado de cristalinidad.

En el caso del óxido de níquel es necesario alargar los tiempos de reacción y emplear temperaturas superiores para favorecer su reacción. De esta manera se forman estructuras cristalinas con gran estabilidad térmica, pero con una superficie específica muy limitada. Para lograr cierta capacidad de adsorción es necesario recurrir a sales inorgánicas que se disuelven más fácilmente en distintos medios. A pesar de ello, es necesario emplear disolventes distintos del agua para obtener cristales homogéneos y las estructuras logradas no son tan porosas y adsorbentes como la del HKUST-1.

En el caso de cobalto, ni siquiera a partir de las sales inorgánicas se ha conseguido sintetizar una estructura con un valor de superficie específica.

Los MOFs de cobre presentan una banda de absorción de luz visible, que es algo más reducida en los MOFs de cobalto. Sin embargo, las estructuras en las que los nudos metálicos son átomos de níquel presentan actividad en longitudes de onda más cortas del visible 400-450 nm. Si bien, es cierto que puede mejorarse la absorción de luz de menor energía al introducir  $\text{TiO}_2$  en la estructura.

Aunque el objetivo es conseguir materiales híbridos de cobre, níquel y cobalto de alta porosidad, estas síntesis aquí descritas servirán para llevar a cabo materiales derivados de MOF que, mediante oxidación o pirólisis controlada, pueden dar lugar a óxidos nanoestructurados o carbones con los centros metálicos activos que se requieren para la reacción de fotorreducción de  $\text{CO}_2$ .

## 6.5 ACTIVIDAD FOTO-TERMOCATALÍTICA

Por último, una serie de los materiales sintetizados fueron seleccionados para llevar a cabo el estudio del proceso fotocatalítico. Parte de las muestras de estos materiales se depositaron sobre los soportes de PDMS descritos en el apartado 3.7 (ver figura 8 y figura 15), se introdujeron en la cámara de reacción fotocatalítica y se sometieron a la mezcla gaseosa de alimentación en continuo a 150 °C, tanto en ausencia como en presencia de luz. El resumen de los resultados de producción de CH<sub>4</sub> de estos experimentos se muestra a continuación (figura 23).

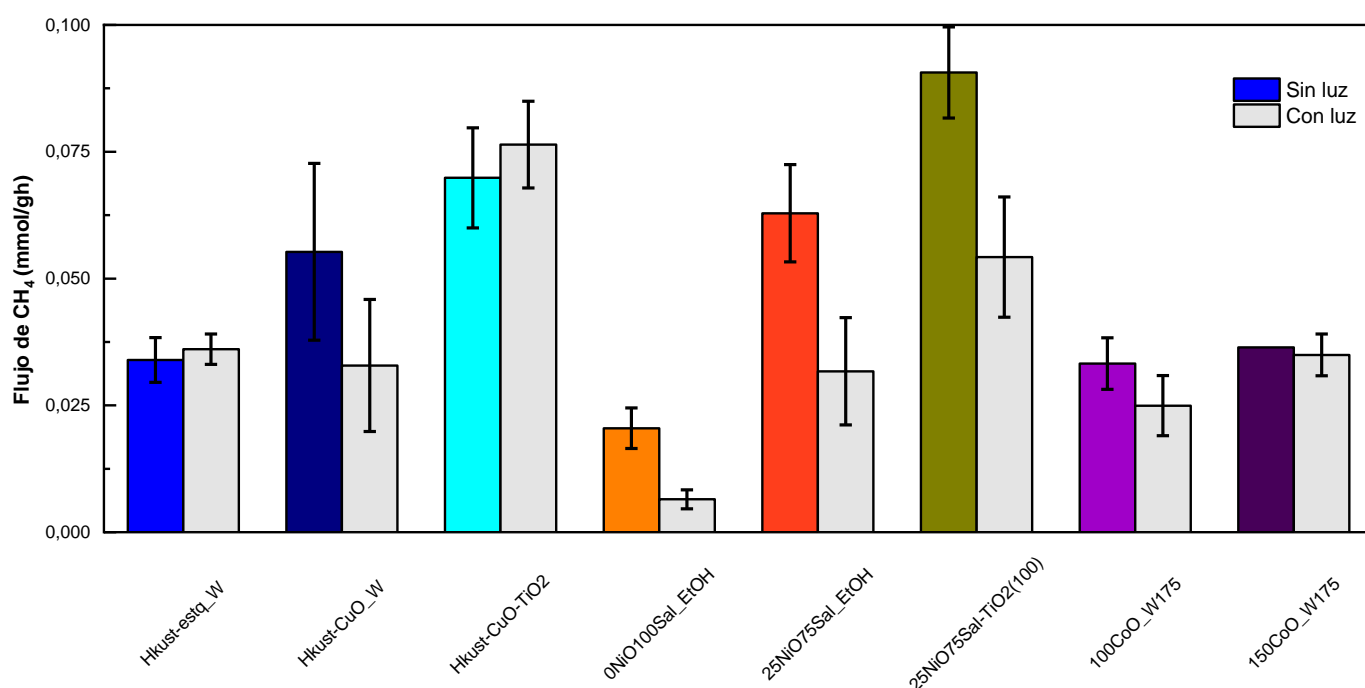


Figura 23: Resultados medios de flujo de CH<sub>4</sub> medidos en los experimentos de fotocatalisis

Los resultados obtenidos de producción de metano son menores de 0,1 mmol/h y g de catalizador, lo que indica una muy baja actividad catalítica. Esto se debe a que la temperatura y presión de operación utilizadas están lejos de las óptimas para la reacción de Sabatier (250°C – 50 bar). Las condiciones más suaves en las que se realizó el experimento fueron escogidas por dos razones: i) por limitaciones operativas del sistema de reacción y ii) porque son condiciones que se podrían llevar a cabo en el sistema de reacción de microrreactores propuestos por el proyecto MOFox y temperaturas fáciles de conseguir solamente mediante radiación solar utilizando concentradores. También hay que decir que estos materiales se probaron tal y como se obtuvieron de la síntesis, sin hacerles un pretratamiento de reducción con H<sub>2</sub> con el que se conseguirán obtener NP metálicas más activas para la reacción. Todo esto supone que hay un amplio campo de mejora de estos materiales.

También hay que comentar que, con excepción de Hkust-estq\_W y Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub>, la actividad catalítica parece ser mayor en ausencia de luz, al ser mayor la proporción de metano en

la primera parte de los experimentos. Los niveles más elevados de este gas al final del experimento de las muestras Hkust-estq\_W y Hkust-CuO-TiO<sub>2</sub> sí que podrían ser indicativos de cierta actividad fotocatalítica. Esto estaría de acuerdo con lo observado en la espectroscopía de reflectancia difusa. Los espectros de absorción aparente han mostrado una gran capacidad de absorción de luz visible por parte de los MOFs sintetizados a partir de CuO-NPs frente a los MOFs de níquel o de cobalto, que absorben luz de menor longitud de onda. Esta menor actividad observada con luz también puede ser debida a la falta de acondicionamiento previo del material que se ha comentado anteriormente.

Independientemente del metal, la reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> parece verse favorecida cuando se adiciona un exceso de NPs de óxidos metálicos. Esta diferencia es especialmente considerable en 0NiO100Sal\_EtOH y 25NiO75Sal\_EtOH. Hay que señalar el flujo de metano obtenido con el material 0NiO100Sal\_EtOH (sin incorporación de NiO-NPs) es el más bajo de todos. En el MOF de níquel parecen tener lugar verdaderos efectos sinérgicos entre los distintos materiales. Por un lado, la adición de TiO<sub>2</sub> ha supuesto un incremento de área BET al incorporarse en los MOFs de cobre y níquel con exceso de óxidos metálicos. Por otro lado, se observa el desplazamiento de las bandas a regiones más cercanas del espectro visible cuando se incorpora. Sin embargo, no hay que olvidar que la cantidad adicionada de isopropóxido de titanio ha sido distinta en ambos casos. Un mejor ajuste en la cantidad de óxido de titanio formada sobre el HKUST-1 podría dar lugar a efectos sinérgicos más relevantes que los observados en el MOF de níquel.

Hay que tener en cuenta que solo se está considerando la generación de metano. Sin embargo, podrían estar formándose otras moléculas, como por ejemplo metanol, para las que quizá alguno de los catalizadores fuera especialmente activo. En el apartado 3.7.1 se ha mencionado que el cromatógrafo, además de determinar algunos gases mediante rectas de calibrado, detecta las señales de otros compuestos que deben de ser identificados. Estos datos, aunque no se hayan incluido, también podrían ser evaluados.

Para experimentos futuros se plantea la posibilidad realizar un pretratamiento de acondicionamiento de las muestras mediante la reducción con H<sub>2</sub>. Las muestras se someterán a un análisis de reducción a temperatura programada con una corriente controlada de hidrógeno para obtener las temperaturas más idóneas de reducción, siempre menores que las de descomposición de los MOFs. De esta manera se conseguirá reducir los puntos metálicos de los catalizadores y aumentarán los centros activos y su capacidad de reducción del dióxido de carbono (47,84).

## 7 CONCLUSIONES

---

Se ha estudiado la síntesis de siembra reactiva (RS) de los óxidos metálicos de cobre, níquel y cobalto, los cuales han actuado como precursores metálicos en lugar de sus sales habitualmente utilizadas. A partir de ellos, y con un buen control de las condiciones y la estequiometría de síntesis, pueden lograrse estructuras híbridas MOF-óxido precursor con una buena integración de cada una de las partes.

Mientras que algunos óxidos metálicos como el CuO pueden reaccionar fácilmente en medio acuoso y con el ligando H3TMA, otros como el NiO necesitan condiciones más vigorosas. En ese caso, puede recurrirse a la mezcla de óxidos metálicos y sales inorgánicas para obtener las estructuras híbridas deseadas (MOF-óxido metálico).

Las superficies específicas determinadas para los materiales obtenidos vía RS (a partir de los óxidos) han resultado ser algo inferiores a las obtenidas mediante otras estrategias. Se precisa estudiar en mayor profundidad algunos parámetros como la temperatura, forma de calentamiento, concentración o tipo de disolvente, puesto que podrían tener un papel clave en la formación de estructuras porosas. En el caso de las síntesis de MOFs de cobalto, ha podido comprobarse que el proceso de lavado puede ser importante para mejorar la superficie específica. Sin embargo, estos materiales pueden ser un buen punto de partida para obtener óxidos nanoestructurados derivados de MOFs. La estructura del compuesto 150CoO\_W175, obtenida a partir de un exceso de CoO-NPs respecto al ligando H3TMA en medio acuoso, responde muy bien a esta posibilidad, ya que integra NPs de CoO con un MOF del mismo metal que daría lugar a materiales con las características buscadas en cuanto a la integración de los distintos componentes.

Los materiales híbridos MOF-óxido metálico poseen superficies específicas inferiores a las de los MOFs aislados y estructuras con menor definición. La presencia de TiO<sub>2</sub> hace aumentar ligeramente estos valores. La optimización de la cantidad de isopropóxido de titanio añadida sobre los MOFs también puede afectar notablemente a las propiedades.

Se ha comprobado que la actividad catalítica, en ausencia y presencia de luz, en la conversión de CO<sub>2</sub> a metano aumenta al incorporar óxidos metálicos en la estructura de los MOFs aislados. También se ha observado un incremento al formar una capa de dióxido de titanio alrededor de los mismos.

Los resultados obtenidos a partir de la medición en continuo de la actividad catalítica señalan muy bajas conversiones de CO<sub>2</sub>, pero podrían mejorar optimizando las condiciones experimentales y, sobre todo, mediante un pretratamiento de reducción con H<sub>2</sub> previo al experimento.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

---

1. Sastre F, Puga A v., Liu L, Corma A, García H. Complete photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methane by H<sub>2</sub> under solar light irradiation. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(19):6798–801.
2. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov [Internet]. [cited 2021 Aug 16]. Available from: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>
3. Kumaravel V, Bartlett J, Pillai SC. Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) into Fuels and Value-Added Products. *ACS Energy Letters*. 2020;5:486–519.
4. Ikreedeegh RR, Tahir M. A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to solar fuels. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021;43:101381.
5. Habisreutinger SN, Schmidt-Mende L, Stolarczyk JK. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2013;52(29):7372–408.
6. Neațu Ș, Maciá-Agulló JA, Garcia H. Solar light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: General considerations and selected bench-mark photocatalysts. *International Journal of Molecular Sciences*. 2014;15(4):5246–62.
7. Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Advanced Materials*. 2014;26(27):4607–26.
8. Fresno F, Portela R, Suárez S, Coronado JM. Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(9):2863–84.
9. Li R, Zhang W, Zhou K. Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO<sub>2</sub>. *Advanced Materials*. 2018;30(35):1705512.
10. Sahoo PC, Martha S, Parida K. Solar fuels from CO<sub>2</sub> photoreduction over nano-structured catalysts. *Materials Science Forum*. 2016;855:1–19.
11. Inoue T, Fujishima A, Konishi S, Honda K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*. 1979;277:637–8.
12. Yang X, Wang D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(12):6657–93.

13. Yang J, Yan H, Zong X, Fuyuwen, Liu M, Li C. Roles of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic hydrogen production. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2013;371(1996).
14. Gusain R, Kumar P, Sharma OP, Jain SL, Khatri OP. Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:352–62.
15. Zhan G, Zeng HC. Alternative synthetic approaches for metal-organic frameworks: transformation from solid matters. *Chemical Communications*. 2017;53(1):72–81.
16. Xiang W, Zhang Y, Lin H, Liu CJ. Nanoparticle/metal-organic framework composites for catalytic applications: Current status and perspective. *Molecules*. 2017;22(12):2103.
17. Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. 2013;341(6149):1230444.
18. Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(42):13850–1.
19. Papurello RL, Fernández JL, Miró EE, Zamaro JM. Microreactor with silver-loaded metal-organic framework films for gas-phase reactions. *Chemical Engineering Journal*. 2017;313:1468–76.
20. Bavykina A, Kolobov N, Khan IS, Bau JA, Ramirez A, Gascon J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chemical Reviews*. 2020;120(16):8468–535.
21. Chen X, Li Q, Zhang M, Li J, Cai S, Chen J, et al. MOF-Templated Preparation of Highly Dispersed Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite as the Photothermal Catalyst with High Solar-to-Fuel Efficiency for CO<sub>2</sub> Methanation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020;12(35):39304–17.
22. Martín-Jimeno FJ, Suárez-García F, Paredes JI, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Nickel nanoparticle/carbon catalysts derived from a novel aqueous-synthesized metal-organic framework for nitroarene reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;853(157348).
23. Nagababu P, Prabhu YT, Kularkar A, Subbalakshmi MS, Nagarkar J, Rayalu S. Manifestation of Cu-MOF-templated TiO<sub>2</sub> nanocomposite for synergistic photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol production. *Emergent Materials*. 2021;4:503–14.
24. Sorribas S, Téllez C. MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes. *Boletín del grupo español del carbón*. 2016;41:19–22.



25. Aguiar LW, da Silva CTP, de Lima HHC, Moises MP, Rinaldi AW. Evaluation of the synthetic methods for preparing metal organic frameworks with transition metals. *AIMS Materials Science*. 2018;5(3):467–78.
26. Ma Y, Du J, Fang Y, Wang X. Encapsulation of Cobalt Oxide into Metal-Organic Frameworks for an Improved Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *ChemSusChem*. 2021;14(3):946–51.
27. Yu B, Wang F, Dong W, Hou J, Lu P, Gong J. Self-template synthesis of core-shell ZnO@ZIF-8 nanospheres and the photocatalysis under UV irradiation. *Materials Letters*. 2015;156:50–3.
28. Hu Y, Dong X, Nan J, Jin W, Ren X, Xu N, et al. Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding. *Chemical Communications*. 2011;47(2):737–9.
29. Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Llabrés I Xamena FX, Garcia H. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry - A European Journal*. 2007;13(18):5106–12.
30. Li R, Zhang W, Zhou K. Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO<sub>2</sub>. *Advanced Materials [Internet]*. 2018 Aug 1;30(35):1705512. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201705512>
31. Zeng X, Huang L, Wang C, Wang J, Li J, Luo X. Sonocrystallization of ZIF-8 on Electrostatic Spinning TiO<sub>2</sub> Nanofibers Surface with Enhanced Photocatalysis Property through Synergistic Effect. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016;8(31):20274–82.
32. Wang X, Liu J, Leong S, Lin X, Wei J, Kong B, et al. Rapid Construction of ZnO@ZIF-8 Heterostructures with Size-Selective Photocatalysis Properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016;8(14):9080–7.
33. Feng X, Jia C, Wang J, Cao X, Tang P, Yuan W. Efficient vapor-assisted aging synthesis of functional and highly crystalline MOFs from CuO and rare earth sesquioxides/carbonates. *Green Chemistry*. 2015;17(7):3740–5.
34. Guo Y, Mao Y, Hu P, Ying Y, Peng X. Self–confined synthesis of HKUST-1 membranes from CuO nanosheets at room temperature. *ChemistrySelect*. 2016;1(1):108–12.
35. Xiong S, Jiang S, Wang J, Lin H, Lin M, Weng S, et al. A high-performance hybrid supercapacitor with NiO derived NiO@Ni-MOF composite electrodes. *Electrochimica Acta*. 2020;340(135956).
36. Mottillo C, Lu Y, Pham MH, Cliffe MJ, Do TO, Frišćić T. Mineral neogenesis as an inspiration for mild, solvent-free synthesis of bulk microporous metal-organic frameworks from metal (Zn, Co) oxides. *Green Chemistry*. 2013;15(8):2121–31.

37. Maserati L, Meckler SM, Li C, Helms BA. Minute-MOFs: Ultrafast Synthesis of M<sub>2</sub>(dobpdc) Metal-Organic Frameworks from Divalent Metal Oxide Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2016;28(5):1581–8.
38. Nan J, Dong X, Wang W, Jin W. Formation mechanism of metal-organic framework membranes derived from reactive seeding approach. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;155:90–8.
39. Momma K, Izumi F. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. 2011;44(6).
40. Maniam P, Stock N. Investigation of porous ni-based metal-organic frameworks containing paddle-wheel type inorganic building units via high-throughput methods. *Inorganic Chemistry*. 2011;50(11):5085–97.
41. He X, Gan Z, Fisenko S, Wang D, El-Kaderi HM, Wang WN. Rapid Formation of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Based Nanocomposites in Microdroplets and Their Applications for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017;9(11):9688–98.
42. He X, Wang WN. MOF-based ternary nanocomposites for better CO<sub>2</sub> photoreduction: Roles of heterojunctions and coordinatively unsaturated metal sites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(3):932–40.
43. S-Y Chui S, M-F Lo S, H Charmant JP, Guy Orpen A, Williams ID. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. *Science*. 1999;283(5405):1148–50.
44. Yaghi OM, Li H, Groy TL. Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(38):9096–101.
45. Tan H, Liu C, Yan Y, Wu J. Simple preparation of crystal Co<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O and its catalytic activity in CO oxidation reaction. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2015;30(1):71–5.
46. Han B, Ou X, Deng Z, Song Y, Tian C, Deng H, et al. Nickel Metal–Organic Framework Monolayers for Photoreduction of Diluted CO<sub>2</sub>: Metal-Node-Dependent Activity and Selectivity. *Angewandte Chemie*. 2018;130(51):17053–7.
47. Zhao ZW, Zhou X, Liu YN, Shen CC, Yuan CZ, Jiang YF, et al. Ultrasmall Ni nanoparticles embedded in Zr-based MOFs provide high selectivity for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane at low temperatures. *Catalysis Science and Technology*. 2018;8(12):3160–5.
48. Callister WD, Rethwisch DG. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2nd ed.

49. Healy C, Patil KM, Wilson BH, Hermanspahn L, Harvey-Reid NC, Howard BI, et al. The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020;419(213388).
50. Dollimore D. Thermal Analysis: Introduction. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2001. p. 591–612.
51. 2.3: BET Surface Area Analysis of Nanoparticles - Chemistry LibreTexts [Internet]. [cited 2021 Jul 14]. Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles)
52. ISO 9277:2010: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. 2010.
53. Schlumberger C, Thommes M. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*. 2021;8(2002181).
54. Ambroz F, Macdonald TJ, Martis V, Parkin IP. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. *Small Methods*. 2018;2:1800173.
55. Walton KS, Snurr RQ. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(27):8552–6.
56. The general principles of scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B, Biological Sciences*. 1971;261(837):45–50.
57. Electron Microscopy | TEM vs SEM | Thermo Fisher Scientific - ES [Internet]. [cited 2021 Jul 14]. Available from: <https://www.thermofisher.com/es/es/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>
58. Mirabella FM. Attenuated Total Reflection Spectroscopy. In: *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*. Wiley; 1998. p. 410.
59. Bala S, Mondal I, Goswami A, Pal U, Mondal R. Co-MOF as a sacrificial template: Manifesting a new Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> system with a p-n heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(40):20288–96.
60. Li R, Hu J, Deng M, Wang H, Wang X, Hu Y, et al. Integration of an inorganic semiconductor with a metal-organic framework: A platform for enhanced gaseous photocatalytic reactions. *Advanced Materials*. 2014;26(28):4783–8.

61. Yakovenko AA, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, Zhou HC. Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *Journal of Applied Crystallography*. 2013 Apr;46(2):346–53.
62. Chen J, Shen K, Li Y. Greening the Processes of Metal–Organic Framework Synthesis and their Use in Sustainable Catalysis. *ChemSusChem*. 2017;10(16):3165–87.
63. Gan Q, He H, Zhao K, He Z, Liu S. Morphology-dependent electrochemical performance of Ni-1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks as an anode material for Li-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;530:127–36.
64. Xuan W, Ramachandran R, Zhao C, Wang F. Influence of synthesis temperature on cobalt metal-organic framework (Co-MOF) formation and its electrochemical performance towards supercapacitor electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018;22(12):3873–81.
65. Cheng D, Khan MA, Houser RP. Structural variability of cobalt(II) coordination polymers: Three polymorphs of  $\text{Co}_3(\text{TMA})_2$  [TMA = trimesate,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3$ ]. *Crystal Growth and Design*. 2004;4(3):599–604.
66. Wu Y, Song X, Li S, Zhang J, Yang X, Shen P, et al. 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of  $\text{CO}_2$  into cyclic carbonates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;58:296–303.
67. Sel K, Demirci S, Meydan E, Yildiz S, Ozturk OF, Al-Lohedan H, et al. Benign preparation of metal–organic frameworks of trimesic acid and Cu, Co or Ni for potential sensor applications. *Journal of Electronic Materials*. 2015;44(1):136–43.
68. Nowacka A, Briantais P, Prestipino C, Llabrés I Xamena FX. Facile “green” Aqueous Synthesis of Mono- And Bimetallic Trimesate Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth and Design*. 2019;19(9):4981–9.
69. Wang H, Yu T, Tan X, Zhang H, Li P, Liu H, et al. Enhanced Photocatalytic Oxidation of Isopropanol by HKUST-1@ $\text{TiO}_2$  Core-Shell Structure with Ultrathin Anatase Porous Shell: Toxic Intermediate Control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(29):8096–103.
70. Singh MP, Dhumal NR, Kim HJ, Kiefer J, Anderson JA. Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ . *Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120(31):17323–33.
71. Ramasubbu V, Alwin S, Mothi EM, Sahaya Shajan X.  $\text{TiO}_2$  aerogel–Cu-BTC metal-organic framework composites for enhanced photon absorption. *Materials Letters*. 2017;197:236–40.

72. Andrew Lin KY, Hsieh YT. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;50:223–8.
73. Wang F, Guo H, Chai Y, Li Y, Liu C. The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method.” *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;173:181–8.
74. Guo Y, Mao Y, Hu P, Ying Y, Peng X. Self–confined synthesis of HKUST-1 membranes from CuO nanosheets at room temperature. *ChemistrySelect*. 2016 Jan 1;1(1):108–13.
75. Lin KS, Adhikari AK, Ku CN, Chiang CL, Kuo H. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(18):13865–71.
76. Shen T, Liu T, Mo H, Yuan Z, Cui F, Jin Y, et al. Cu-based metal-organic framework HKUST-1 as effective catalyst for highly sensitive determination of ascorbic acid. *RSC Advances*. 2020;10(39):22881–90.
77. Zhai ZM, Yang XG, Yang ZT, Lu XM, Ma LF. Trinuclear Ni(ii) oriented highly dense packing and  $\pi$ -conjugation degree of metal-organic frameworks for efficient water oxidation. *CrystEngComm*. 2019;21(39):5862–6.
78. Jin LN, Liu Q, Sun WY. Room temperature solution-phase synthesis of flower-like nanostructures of  $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  and their conversion to porous NiO. *Chinese Chemical Letters*. 2013;24(8):663–7.
79. Saheli S, Rezvani A. A novel coordination polymer of Ni(II) based on 1,3,5-benzenetricarboxylic acid synthesis, characterization, crystal structure, thermal study, and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1127:583–9.
80. Israr F, Kim DK, Kim Y, Chun W. Scope of various solvents and their effects on solvothermal synthesis of Ni-BTC. *Quimica Nova*. 2016;39(6):669–75.
81. Fu Y, Su J, Yang S, Li G, Liao F, Xiong M, et al. Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II), Co(II) and Ni(II) metal-organic frameworks constructed from 1,3,5-benzenetricarboxylate and formate ligands. *Inorganica Chimica Acta*. 2010;363(4):645–52.
82. Ethiraj J, Surya V, Selvam P, Vitillo JG. Water-Driven Structural Transformation in Cobalt Trimesate Metal-Organic Frameworks. *Energies*. 2021;14(16):4751.
83. Gupta NK, Bae J, Kim S, Kim KS. Terephthalate and trimesate metal-organic frameworks of Mn, Co, and Ni: exploring photostability by spectroscopy. *RSC Advances*. 2021;11(15):8951–62.

84. Lin X, Wang S, Tu W, Hu Z, Ding Z, Hou Y, et al. MOF-derived hierarchical hollow spheres composed of carbon-confined Ni nanoparticles for efficient CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Science and Technology*. 2019;9(3):731–8.
85. Ma Z, Zou J, Hu C, Zhu W, Khan D, Zeng X, et al. Effects of trimesic acid-Ni based metal organic framework on the hydrogen sorption performances of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(55):29235–48.

## 9 ANEXO

### 9.1 REACTIVOS

Tabla A 1: Lista de reactivos e información (peso molecular, pureza, etc.)

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Número CAS	Fórmula	Fabricante	Notas	Enlace
Agua destilada (W)						Tipo I	
Ácido trimésico (H3TMA)	210,14	95	554-95-0	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>3</sub>	Aldrich	Sólido blanco pulverulento	<a href="https://www.sigmaaldrich.com/ES/en/product/aldrich/482749?gclid=CjwKCAjwgb6lBhAREiwAgMYKRnV6ymIA7NCQSG5Fga4djR0O1mAfRFhBiu4qN34kajv0lOD_F7aHlXoCq84QAvD_BwE">https://www.sigmaaldrich.com/ES/en/product/aldrich/482749?gclid=CjwKCAjwgb6lBhAREiwAgMYKRnV6ymIA7NCQSG5Fga4djR0O1mAfRFhBiu4qN34kajv0lOD_F7aHlXoCq84QAvD_BwE</a>
Alcohol etílico (EtOH)	46,07	99,95	64-17-5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Oppac S.A.		<a href="http://www.oppac.es/nuestros-productos-1.html">http://www.oppac.es/nuestros-productos-1.html</a>
Alcohol metílico (MeOH)	32,04	99,5	67-56-1	CH <sub>3</sub> OH	PanReac	0,79 kg/L Punto de ebullición: 64-65 °C	<a href="https://itwreagents.com/united-states/es/product/ga-para-analisis-acso-metanol+%28reag.+usp%2C+ph.+eur.%29+para+an%C3%A1lisis%2C+acs%2C+iso/131091">https://itwreagents.com/united-states/es/product/ga-para-analisis-acso-metanol+%28reag.+usp%2C+ph.+eur.%29+para+an%C3%A1lisis%2C+acs%2C+iso/131091</a>
Alcohol isopropílico	60,10	99	67-63-0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Scharlau	0,78 kg/L Punto de ebullición: 82,4 °C	<a href="https://www.scharlab.com/catalogo-productos-detalle-articulo.php?c=40&amp;sc=243&amp;p=7048">https://www.scharlab.com/catalogo-productos-detalle-articulo.php?c=40&amp;sc=243&amp;p=7048</a>
Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	237,93	99-102	7791-13-1	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	PanReac	Sal de color rojo	<a href="https://itwreagents.com/test-of-world/es/product/cobaltoii-cloruro-6-hidrato-reag-usp-ph-eur-para-analisis-acso-iso/131257">https://itwreagents.com/test-of-world/es/product/cobaltoii-cloruro-6-hidrato-reag-usp-ph-eur-para-analisis-acso-iso/131257</a>
Isopropóxido de titanio (IV)	284,25	98+	546-68-9	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	Acros organics	0,95 kg/L	<a href="https://www.fishersci.es/shop/products/titanium-iv-isopropoxide-98-acros-organics-4/10792041">https://www.fishersci.es/shop/products/titanium-iv-isopropoxide-98-acros-organics-4/10792041</a>
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	290,81	98	13478-00-7	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Labkem	Sal de color azul claro	<a href="https://ien.labbox.com/product/nickel-ii-nitrate-hexahydrate-epr/">https://ien.labbox.com/product/nickel-ii-nitrate-hexahydrate-epr/</a>
N,N-dimetilformamida (DMF)	73,10	99,8	68-12-2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	PanReac	0,95 kg/L	<a href="https://itwreagents.com/iberia/es/product/nn-dimetilformamida-reag-ph-eur-para-analisis-acso-iso/131785">https://itwreagents.com/iberia/es/product/nn-dimetilformamida-reag-ph-eur-para-analisis-acso-iso/131785</a>
Óxido de cobalto (II) (CoO)	74,93			CoO		Nanopartículas. Tamaño de partícula <10 µm	
Mezcla de óxidos de cobalto (Comix)				CoO+ Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Nanopartículas	
Óxido de cobre (II)	79,55		1317-38-0	CuO	Sigma-Aldrich	Nanopartículas. Tamaño de partícula <50 nm (TEM)	<a href="https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/544868?lang=es&amp;region=ES">https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/544868?lang=es&amp;region=ES</a>
Óxido de níquel (II)	74,69	99,8	1313-99-1	NiO	Sigma-Aldrich	Nanopartículas. Tamaño de partícula <50 nm (TEM)	<a href="https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637130?lang=es&amp;region=ES">https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637130?lang=es&amp;region=ES</a>
Sosa (lentejas)	40,00	98-100,5	1310-73-2	NaOH	PanReac	Sólido blanco	<a href="https://www.itwreagents.com/germany/en/product/sodium+hydroxide+pellets+%28usp-nf%2C+bp%2C+ph.+eur.%29+pure%2C+pharm+grade/141687">https://www.itwreagents.com/germany/en/product/sodium+hydroxide+pellets+%28usp-nf%2C+bp%2C+ph.+eur.%29+pure%2C+pharm+grade/141687</a>

## 9.2 TRATAMIENTO DE DATOS, OPERACIONES Y CÁLCULOS

### 9.2.1 Tratamiento de datos y representación gráfica

Las gráficas y datos de los análisis TGA, XRD, IR-ATR, espectroscopía de reflectancia difusa, y de actividad catalítica de las distintas muestras han sido procesados con el programa *Origin 2018*.

### 9.2.2 Cromatografía de gases y actividad catalítica

Composición del gas de salida del reactor

El programa de tratamiento de datos asociado al cromatógrafo recoge los valores de área de pico de cada uno de los gases detectados, identificados y no identificados (señales que aparecen a determinados tiempos de retención). En el caso de los gases identificados, mediante una recta de calibrado se calculan las concentraciones en el gas de salida.

Transcurridas las 4 horas de experimento, se separan los datos adquiridos en ausencia de luz de los adquiridos en presencia de luz. Se retiran los valores atípicos (“*outliers*”) y se calculan el promedio y desviación de la concentración de cada gas durante el experimento.

Cálculo del flujo de entrada y de salida del reactor

El flujo se calcula en unidades [SCCM] (del inglés “*standard cubic centimeters per minute*”) que corresponde al volumen en mililitros que circula por minuto en condiciones estándar de presión y temperatura (1,01325 bar y 273,15 K).

A la salida del reactor, se gira la válvula que conecta al cromatógrafo y se conducen los gases hacia el exterior. Para determinar el flujo de entrada, se cierran la entrada y la salida al reactor, haciendo circular la alimentación por la línea de *bypass*. La operación contraria se hace para determinar el flujo de salida.

Con el burbujímetro, se genera una “pompa de jabón” que se deja ascender libremente en un tubo de vidrio con el volumen calibrado. Con un cronómetro se determina el tiempo (t[s]) que tarda la burbuja en recorrer 5 mL. Se anotan los valores de temperatura ambiente (T [K]) y presión atmosférica (P [bar]).

Se aplica la ecuación de los gases ideales (ecuación 3) al sistema:

$$PV = nRT \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Flujo molar total } \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right] &= \frac{V}{tRT}, R = 0,0831446 \frac{\text{bar mL}}{\text{mmol K}}, V = 5 \text{ mL} \\ \text{Flujo molar relativo } \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{h g}} \right] &= \text{Flujo molar} \frac{60}{M}, M = \text{masa depositada de muestra [g]} \end{aligned}$$



$$\text{Flujo volumétrico total [SCCM]} = \frac{273,15 \text{ Flujo molar total}}{1,01325}$$

Para determinar el flujo de cada gas, se multiplica cada uno de los resultados anteriores a los valores porcentuales de composición aportados por el cromatógrafo.

## 9.3 INFORMACIÓN ADICIONAL

### 9.3.1 MOFs de cobre

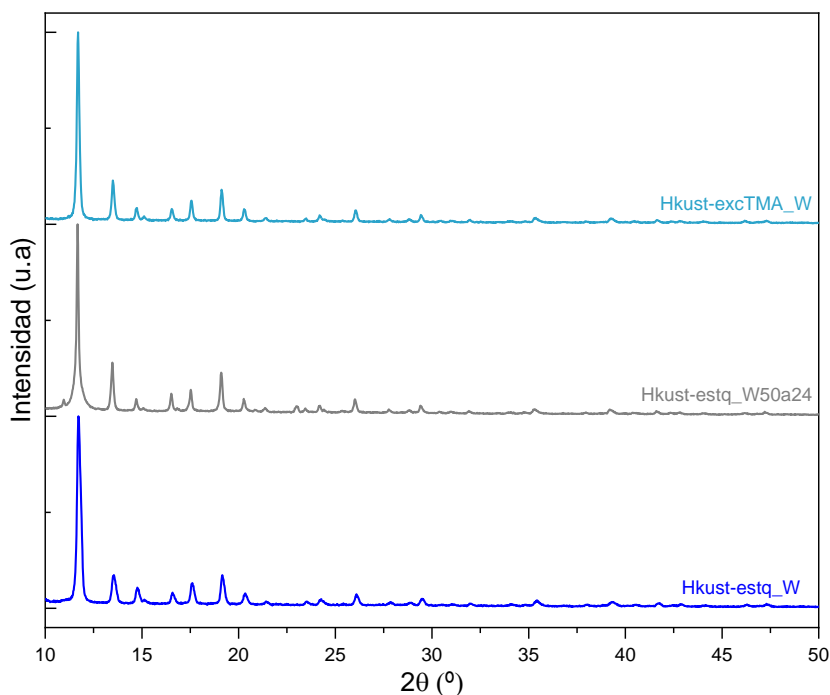


Figura A 1: Patrones de difracción de algunos de los productos obtenidos vía RS a partir de CuO-NPs

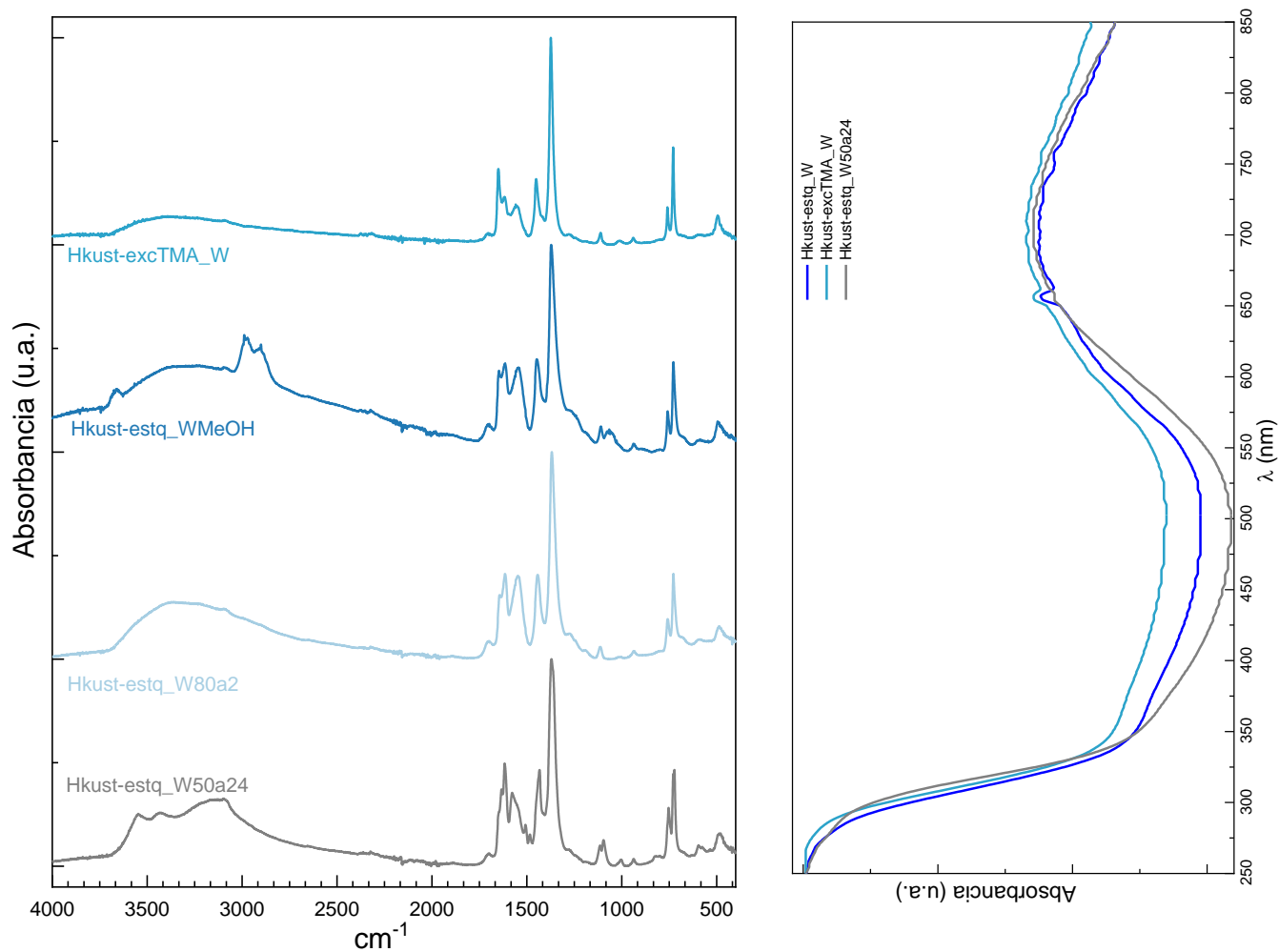


Figura A 2: Espectros de absorción FT-IR de algunas pruebas sintéticas de HKUST-1 RS a partir de CuO-NPs (izquierda) Espectros de absorción aparente UV-Vis de algunas pruebas sintéticas de HKUST-1 RS a partir de CuO-NPs (derecha)

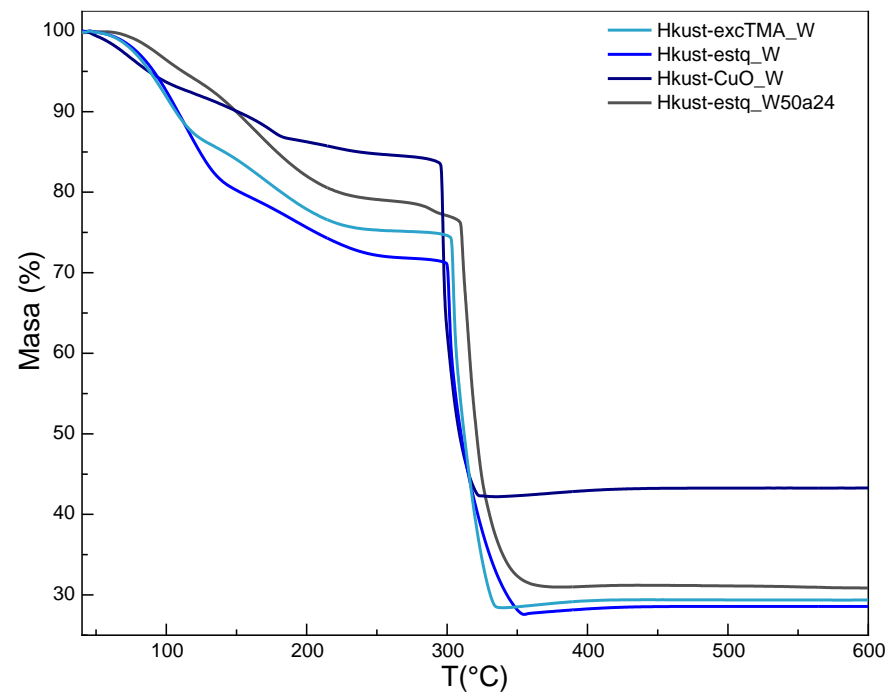
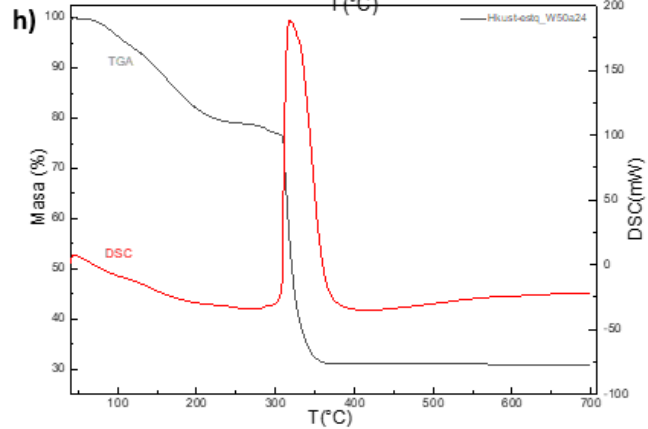
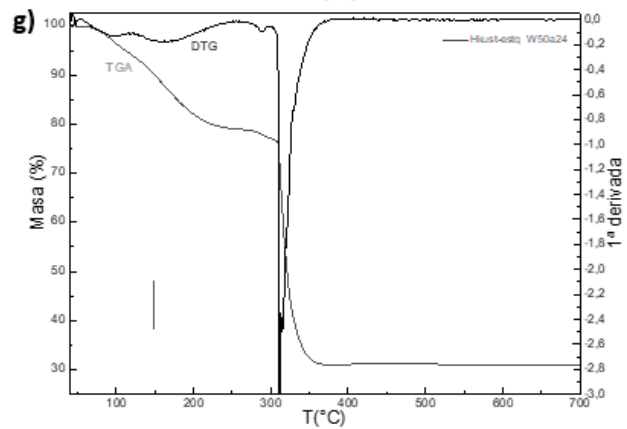
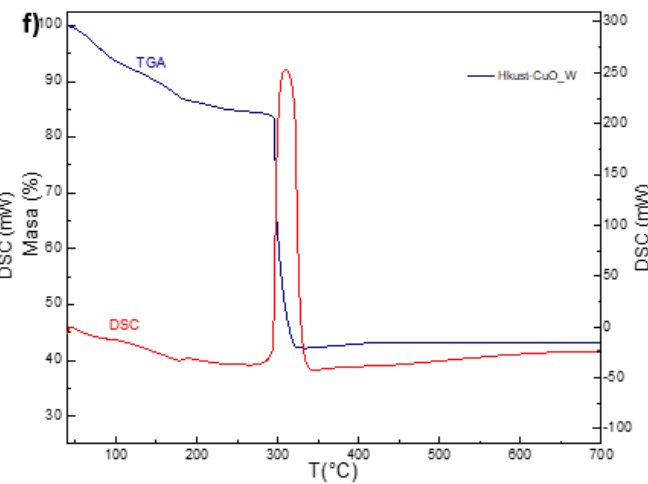
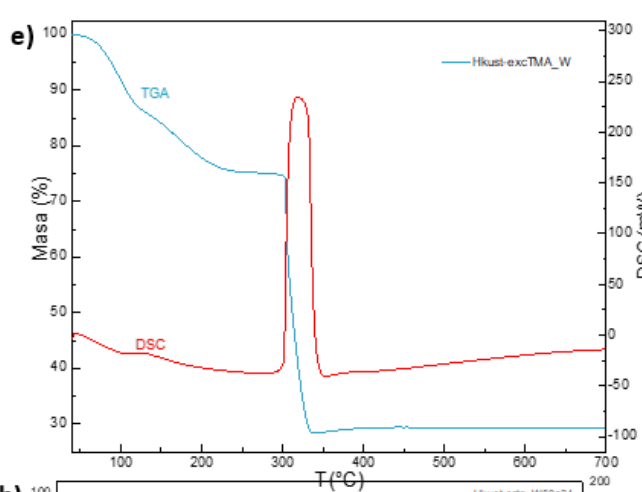
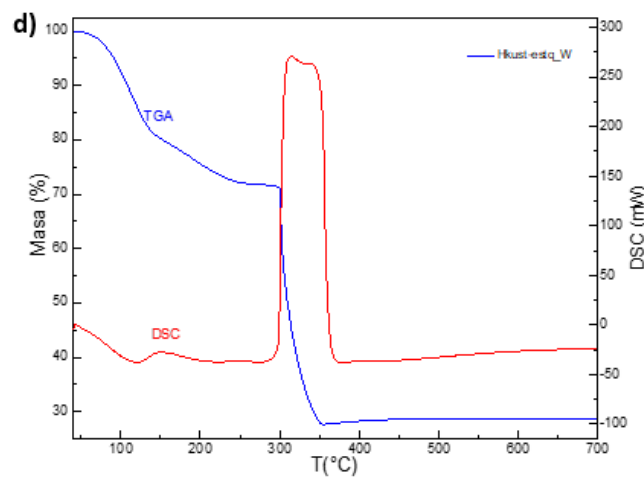
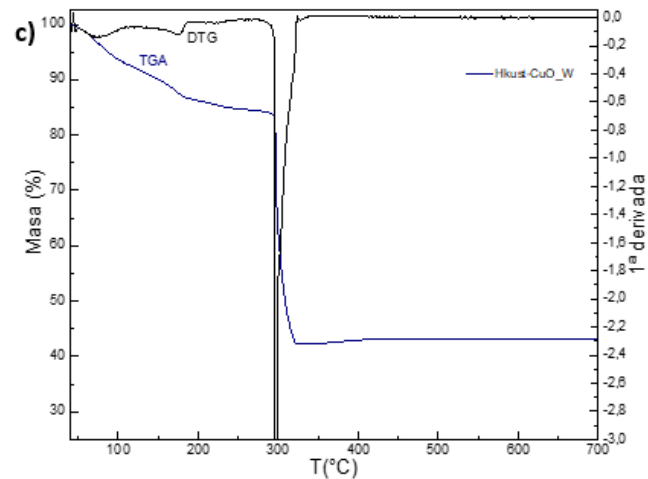
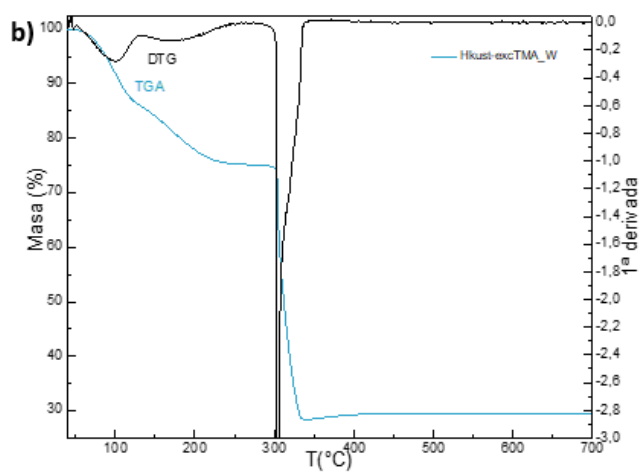
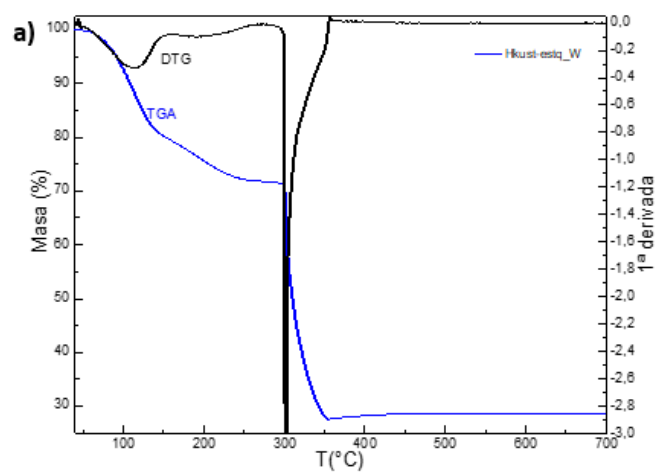


Figura A 3: Curvas TGA de los productos de RS de CuO-NPs. En la página siguiente pueden consultarse las curvas DTG y DSC correspondientes

Tabla A 2: Análisis termogravimétrico a partir de las curvas TGA de la figura superior

Nombre del producto	Cantidad de reactivos en la síntesis					Pérdidas de masa (curva TGA)				Producto				
	CuO-NP (mg pesados)	H3TMA (mg pesados)	Moles pesados CuO-NP	Moles pesados H3TMA	Relación molar (CuO/ H3TMA)	Desde... (%)	Hasta... (%)	Pérdida de masa (%)	Temperatura (°C)	Moles CuO	Moles TMA	Relación molar (CuO/TMA)	Moles Agua	Relación molar (W/TMA)
Hkust-estq_W50a24	100	186	0,0013	0,0008	<b>1,50</b>	100,0	80,0	20,0	60-220	0,4003 <sup>a</sup>	0,2235 <sup>b</sup>	<b>1,79</b>	1,1111 <sup>c</sup>	4,97
						78,3	32,0	46,3	312					
Hkust-estq_W	100	186	0,0013	0,0008	<b>1,50</b>	100,0	71,5	28,5	60-220	0,3565	0,2076	<b>1,72</b>	1,5833	7,63
						71,5	28,5	43,0	302					
Hkust-excTMA_W	100	186	0,0013	0,0008	<b>1,50</b>	100,0	75,3	24,8	60-220	0,3565	0,2170	<b>1,64</b>	1,3750	6,34
						73,4	28,5	44,9	305					
Hkust-CuO_W	100	102	0,0013	0,0005	<b>2,73</b>	100,0	85,0	15,0	60-220	0,5453	0,1950	<b>2,80</b>	0,8333	4,27
	100	102	0,0013	0,0005	<b>2,73</b>	84,0	43,6	40,4	297-298					

- a) Moles de CuO:  $0,4003 = \frac{32,0g \text{ CuO}}{79,95 \frac{g}{mol} \text{ CuO}}$
- b) Moles de TMA:  $0,2235 = \frac{46,3g \text{ TMA}}{207,14 \frac{g}{mol} \text{ TMA}}$
- c) Moles de agua:  $1,1111 = \frac{20,0g \text{ H2O}}{18 \frac{g}{mol} \text{ H2O}}$



### 9.3.2 MOFs de níquel

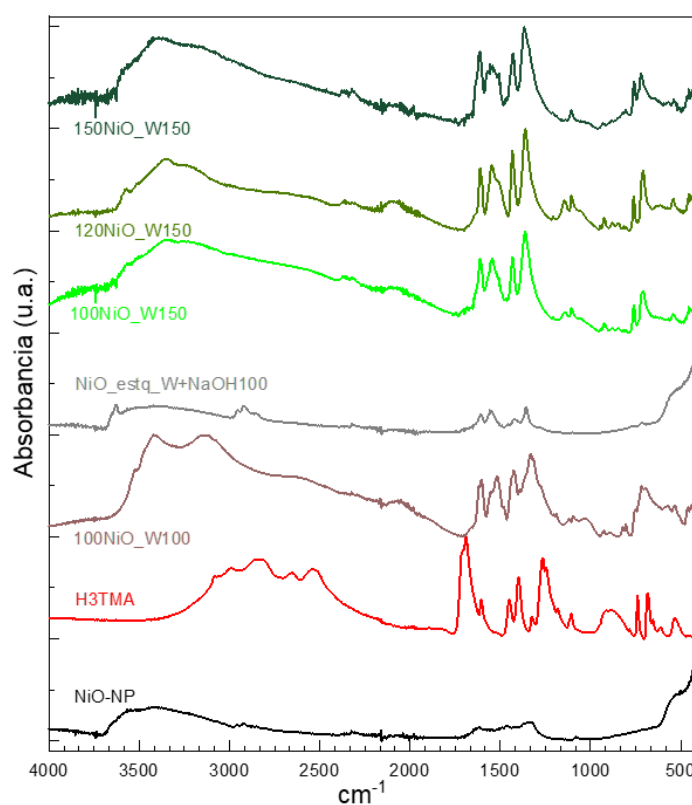


Figura A 4: Espectros de absorción FT-IR del precursor metálico NiO-Nps, el ligando H3TMA y las síntesis realizadas a partir de NiO-NPs en agua a 100 °C (100NiO\_W100), en medio básico (NiO\_estq\_W+NaOH100) y en agua a 150 °C (100NiO\_W150, 120NiO\_W150 y 150NiO\_W150)

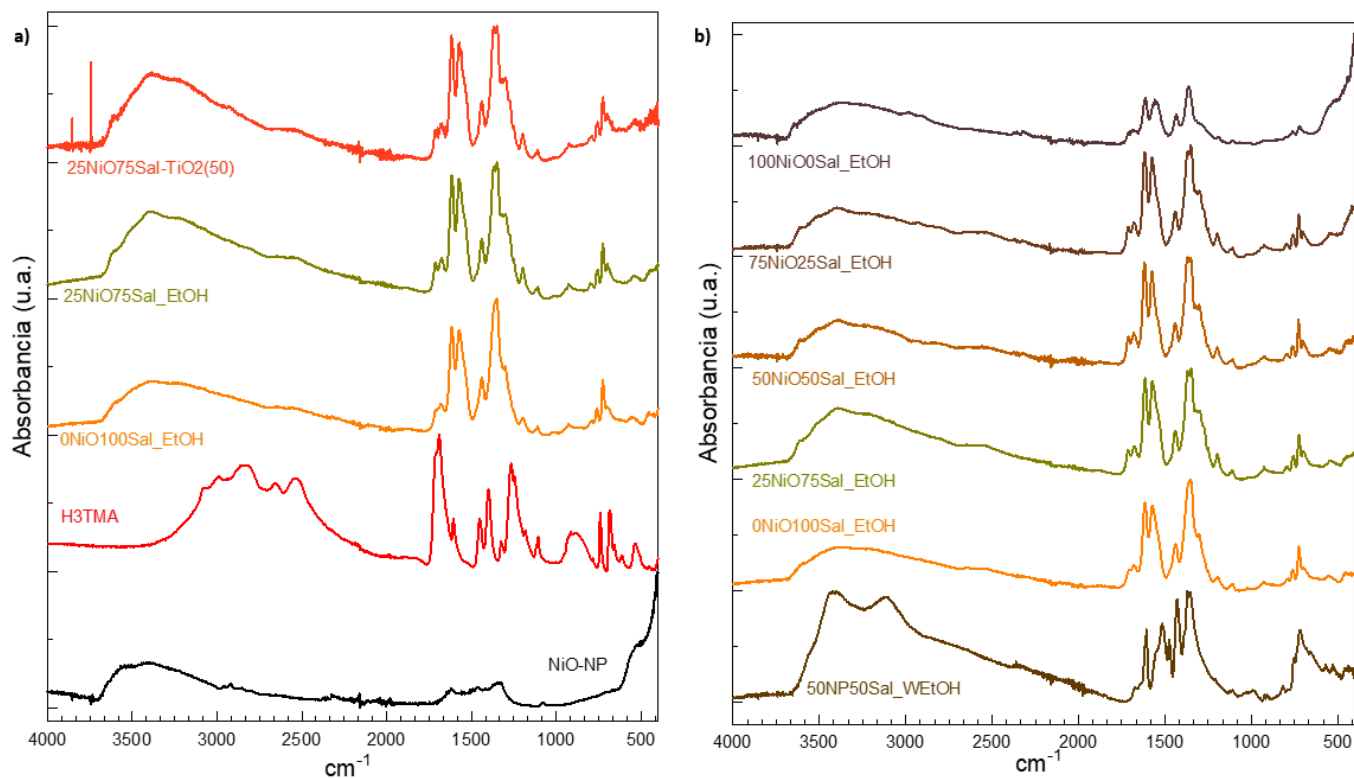


Figura A 5: Espectros de absorción FT-IR de a) NiO-NPs, H3TMA, muestras obtenidas a partir de distintas proporciones de NiO-NPs y nitrato de níquel (0NiO100Sal\_W150, 25NiO75Sal\_EtOH150 y 25NiO75Sal-TiO2(50), b) Restantes muestras obtenidas a partir de distintas proporciones de NiO-NPs y nitrato de níquel

En cuanto a la espectroscopía de absorción IR (figura a5) pueden señalarse algunos aspectos. A pesar de que previamente al análisis las muestras fueron secadas, se observan bandas amplias en la zona de  $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  en los productos obtenidos a partir de NiO-NPs (figura a 4), que podrían corresponder a la vibración O-H de agua fuertemente coordinada.

La banda propia del grupo carbonilo a  $1760\text{ cm}^{-1}$  (C=O) del H3TMA desaparece en los espectros de las muestras obtenidas a partir de NiO-NPs (ver figura a 4), indicando la correcta desprotonación del ligando, mientras que parece disminuir su intensidad en las síntesis a partir de sal en etanol (figura a 5 a y b). Posiblemente se deba a distintas formas de interacción del carboxilato con los centros metálicos.

Además de las diferencias señaladas entre los productos de ambas síntesis, pueden identificarse otros enlaces. Las señales a  $1373$  y  $1327\text{ cm}^{-1}$  podrían corresponder al *stretching* del enlace C-O del TMA (85). Este enlace mostraba una banda notablemente intensa en los MOFs de cobre. En este caso esto no es así, posiblemente por la influencia del ión metálico. Al adicionar el  $\text{TiO}_2$  (en 25NiO75Sal-TiO2) puede apreciarse cierto incremento en la intensidad sobre la señal a  $495\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con la presencia del enlace Ti-O (23).

Pueden hacerse algunos apuntes adicionales sobre las mismas figuras. El espectro IR de la prueba RS a partir de NiO-NPs realizada a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en medio básico (NiO\_estq\_W+NaOH100) presentado en la figura a 5a, muestra que ha habido cierta unión entre el ligando orgánico y las nanopartículas de níquel. Sin embargo, Las bandas mayoritarias son propias del reactivo NiO-NPs, que no habría reaccionado. También en la síntesis en agua a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (100NiO\_W100) podría haber asociación entre el ligando y el metal. Sin embargo, como se indica en el apartado de síntesis, el producto no parece tener las propiedades deseadas.

Sobre los espectros de absorción IR de los productos obtenidos a partir de mezclas de NiO-NPs y nitrato de níquel (figura a 5 b), la muestra 50NiO50Sal\_WEtOH150 parece contener mayor cantidad de agua. Puede apreciarse un incremento en la intensidad de la señal a  $490\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ , propia del enlace Ni-O, a medida que aumenta el porcentaje de NiO-NPs adicionado.

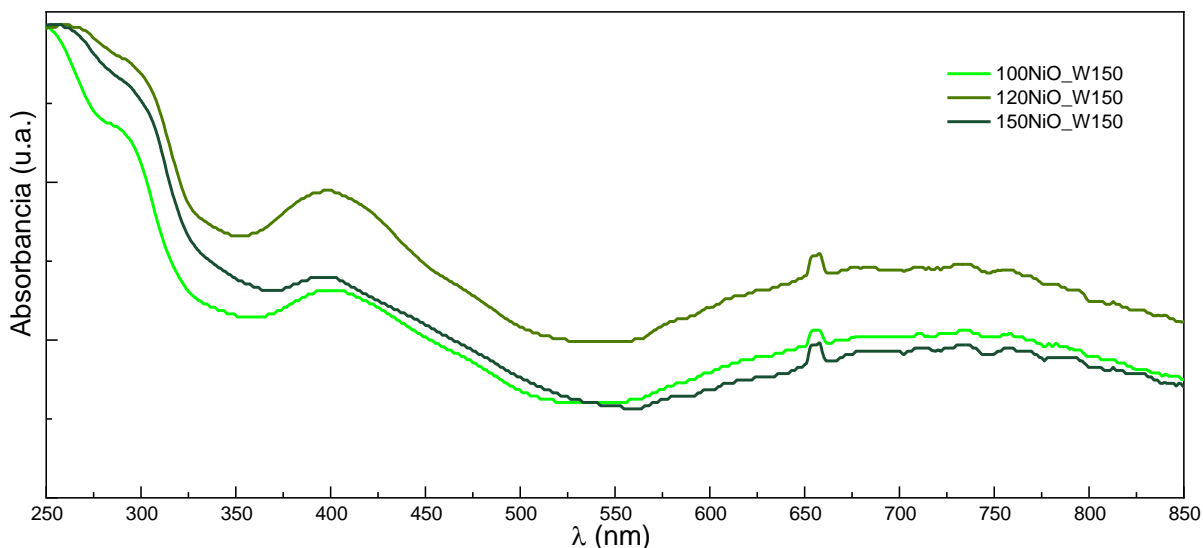


Figura A 6: Espectros de absorción UV-Vis aparente normalizados de las muestras obtenidas a partir de NiO-NP en agua a 150 °C

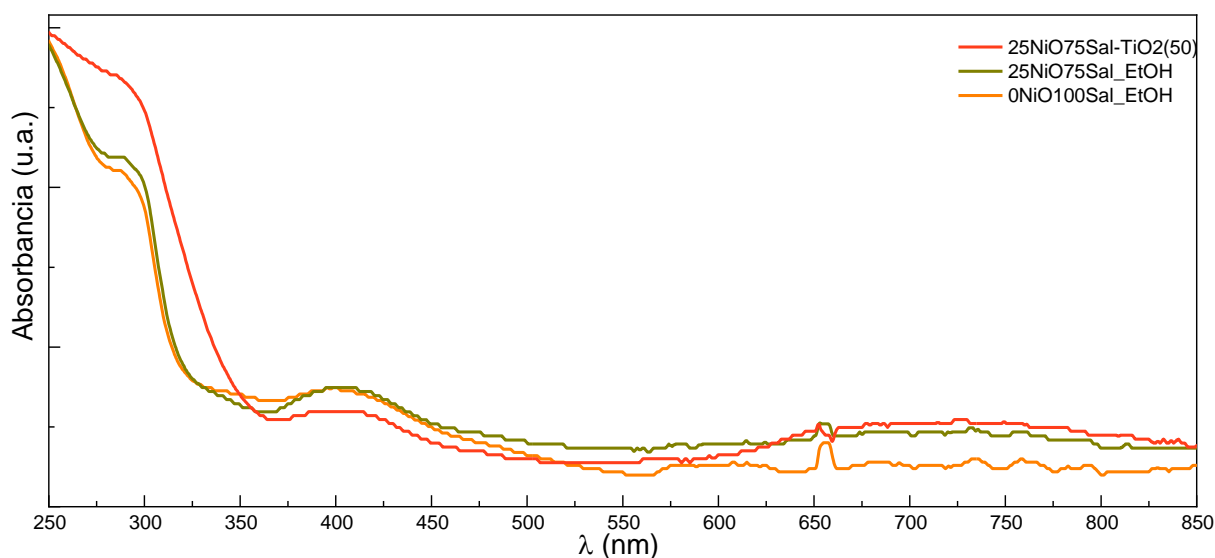


Figura A 7: Espectros de absorción UV-Vis aparente normalizados de las muestras 0NiO100Sal\_EtOH, 25NiO75Sal\_EtOH y 25NiO75Sal-TiO2(50)

En la figura a 6, puede observarse que en el rango de 250-300 nm se aprecia un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda al incorporar más cantidad de NiO-NPs en la mezcla de reacción, lo cual puede ser beneficioso para el objetivo buscado.

Mientras que en el rango 600-800 nm se observa como el compuesto 25NiO75Sal\_EtOH no muestra prácticamente absorción (ver figura a 7), los materiales obtenidos únicamente a partir de NiO-NPs (figura a 6), que fueron rechazados por su baja capacidad de adsorción, parecen ser más activos en esta región.

Cuando se incorpora TiO<sub>2</sub>, en el caso de 25NiO75Sal\_EtOH-TiO<sub>2</sub>(50), se observa un aumento en la absorción en la región cercana al IR y un ligero desplazamiento en la banda de absorción de la región UV hacia mayores longitudes de onda, de manera similar a lo que ocurriría en el caso del cobre.

En cuanto a los patrones de difracción (figura 18), si se confirmara que alguno de los productos de RS a partir de NiO correspondiera al MOF presentado en la bibliografía (CCDC: 1933076) (77), podrían explicarse cuestiones como la baja capacidad de adsorción. En este artículo se describe la estructura de un MOF de níquel y H3TMA perteneciente al sistema triclinico y grupo espacial  $P\bar{1}$ . En esta estructura se forman *clusters* de tres átomos de Ni (II) que hacen que los anillos de benceno del ligando queden paralelos unos con otros. Esta disposición incrementa las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre ligandos. Esto queda reflejado en un incremento en la densidad del empaquetamiento y en una mayor estabilidad de la estructura. Esta disposición de los ligandos favorecería el movimiento de electrones entre los centros metálicos.

Estos materiales, aunque no han sido considerados por su baja superficie específica, podrían ser materiales con potencial fotocatalítico.



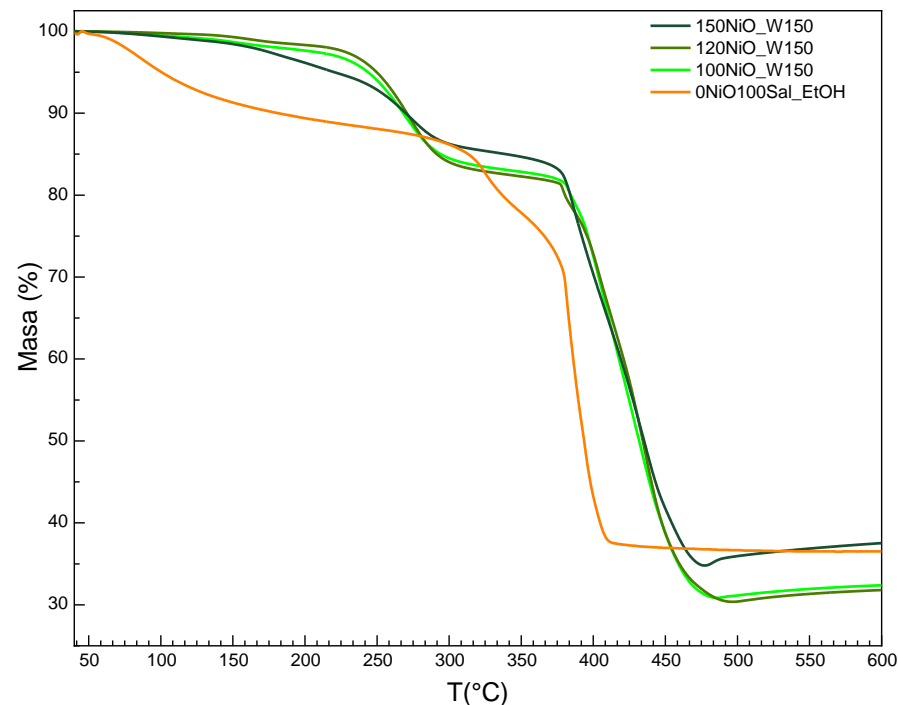
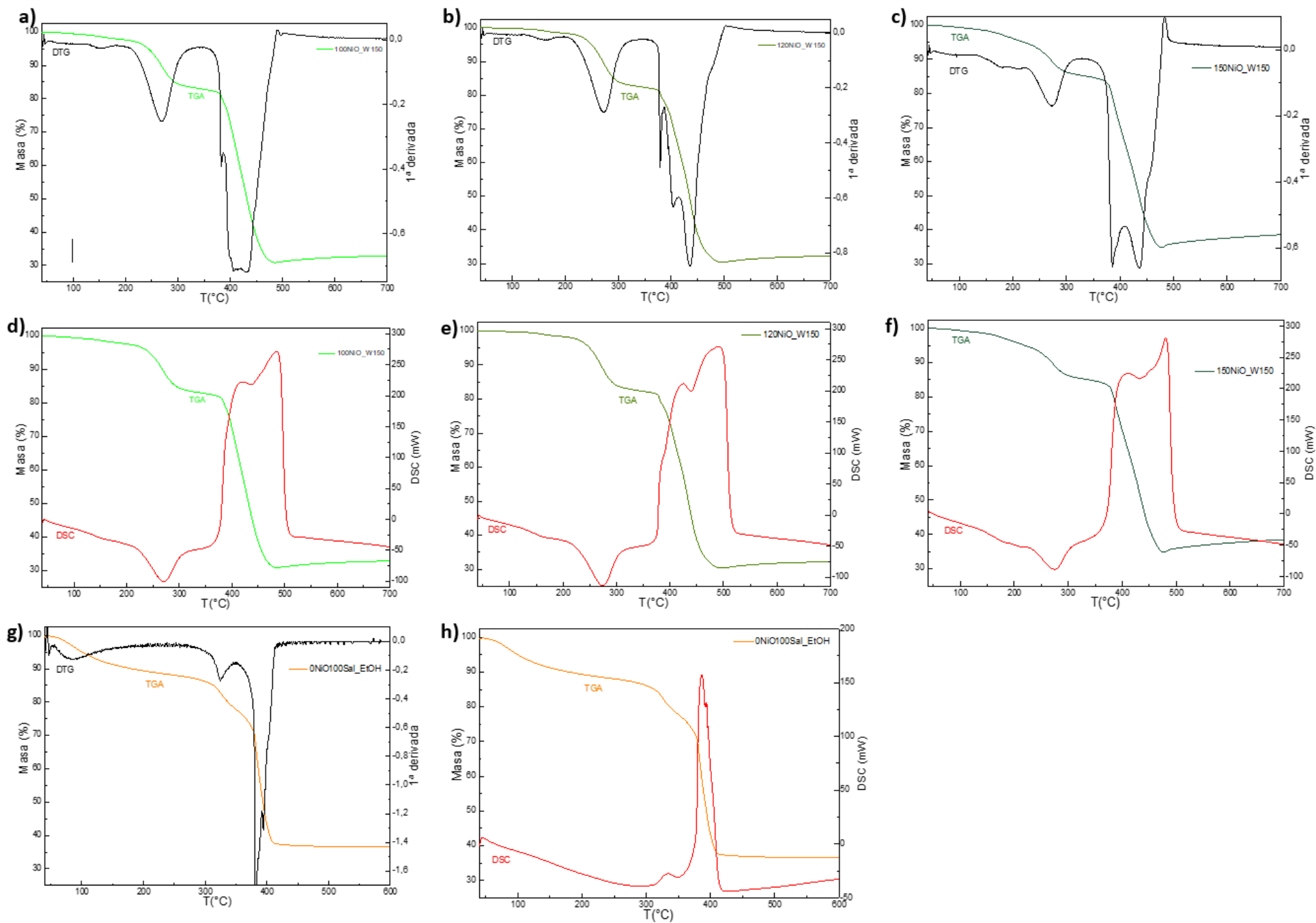


Figura A 8: Curvas TGA de los productos de RS de NiO-NPs y del producto de síntesis solvotermal 0NiO100Sal\_EtOH. En la página siguiente pueden consultarse las curvas DTG y DSC correspondientes

Tabla A 3: Análisis termogravimétrico a partir de las curvas TGA de la figura superior

Nombre del producto	Cantidad de reactivos en la síntesis					Pérdidas de masa (curva TGA)				Producto				
	Precursor metálico (mg pesados)	H3TMA (mg pesados)	Moles pesados NiO-NP	Moles pesados H3TMA	Relación molar (Ni/ H3TMA)	Desde... (%)	Hasta... (%)	Pérdida de masa (%)	Temperatura (°C)	Moles Ni	Moles TMA	Relación molar (Ni/TMA)	Moles Agua	Relación molar (W/TMA)
100NiO_W150	120,5	238,0	0,0016	0,00111	<b>1,50</b>	100,0	83,2	16,8	268,0	0,4325	0,2457	1,7599	0,9333	3,7982
						83,2	32,3	50,9	395,0/430,0					
120NiO_W150	142,0	238,0	0,0019	0,0011	<b>1,75</b>	100	83,2	16,8	270,0	0,4351	0,2448	1,7778	0,9333	3,8132
						83,2	32,5	50,7	385,0/406,0/468,0					
150NiO_W150	199,0	241,0	0,0027	0,0011	<b>2,45</b>	100,0	84,9	15,1	272,0	0,5034	0,2283	2,2046	0,8389	3,6737
						84,9	37,6	47,3	385,0/435,0					
0NiO100Sal_EtOH	482,0	200,0	0,0016	0,0009	<b>1,77</b>	100,0	88,0	12,0	100,0	0,4820	0,1979	2,4351	0,6667	6,4556
						88,0	77,0	11,0	325,0				0,6111	
						77,0	36,0	41,0	381,0					



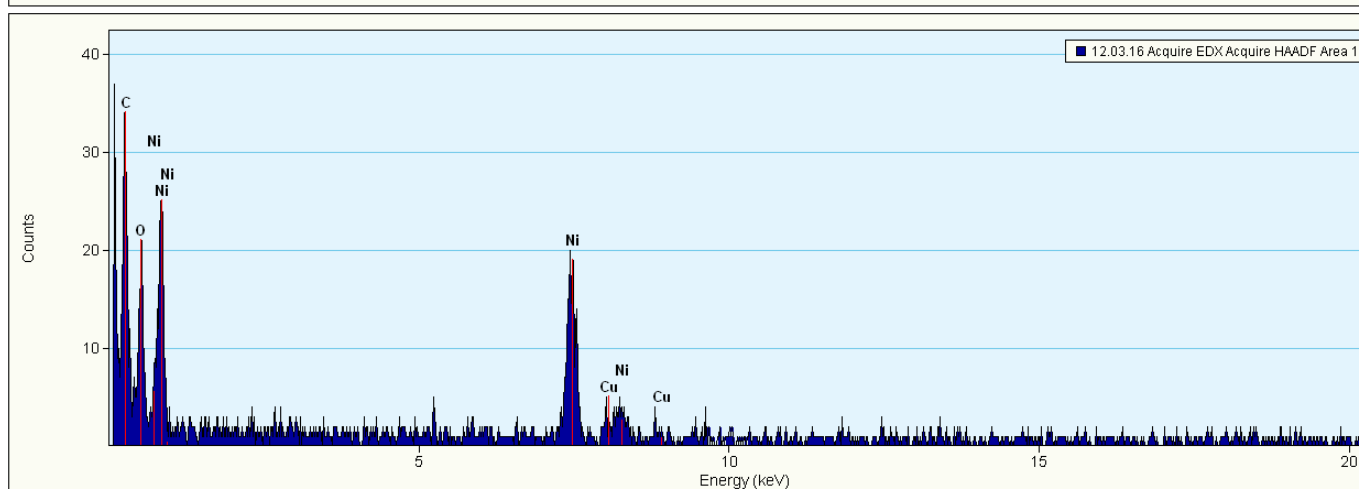
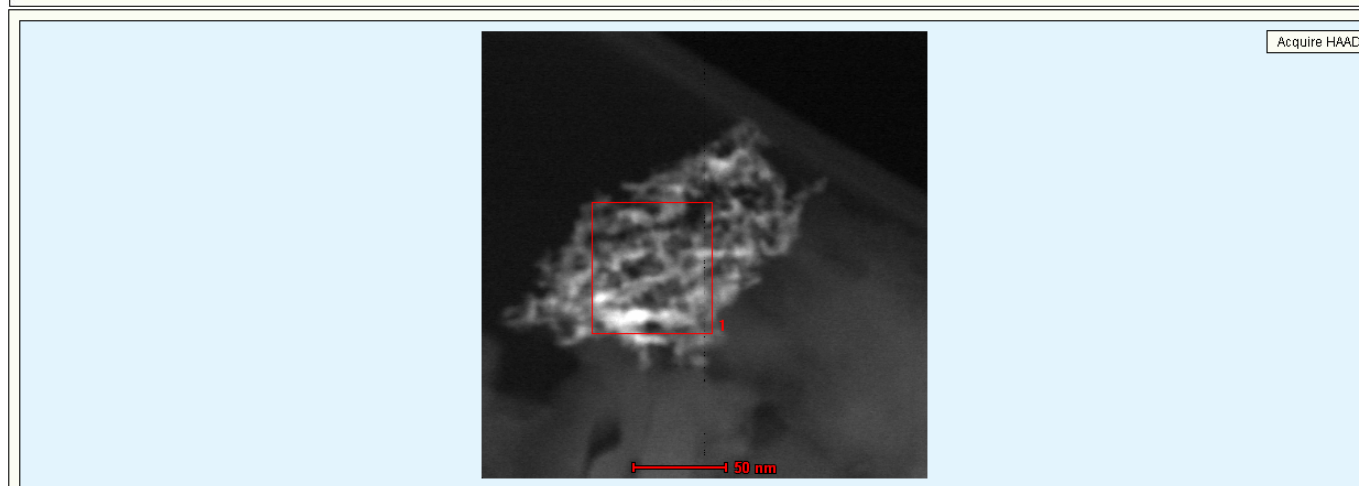
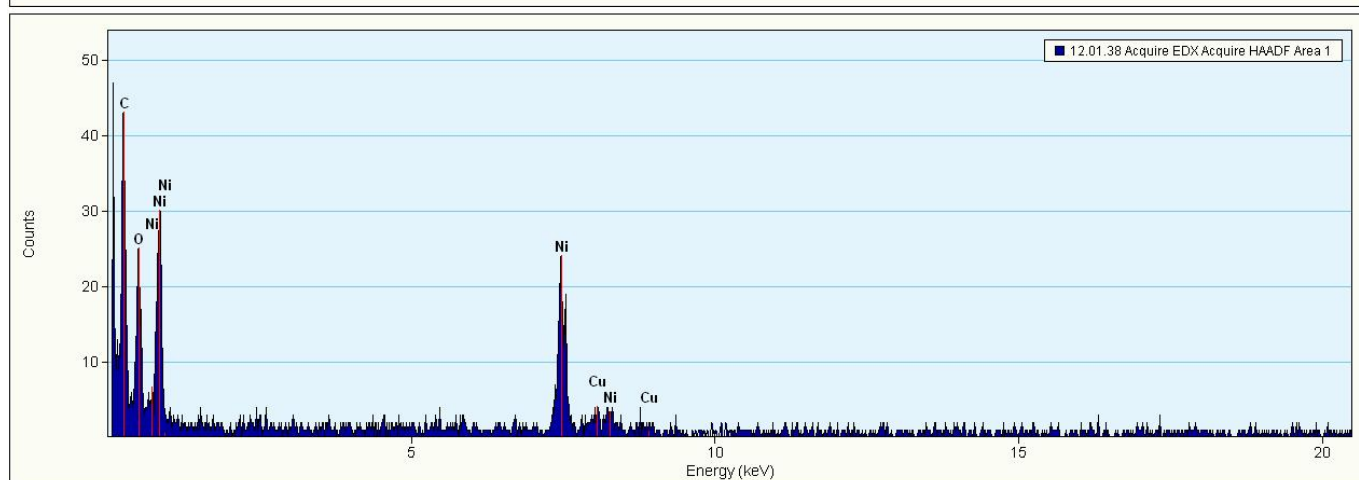
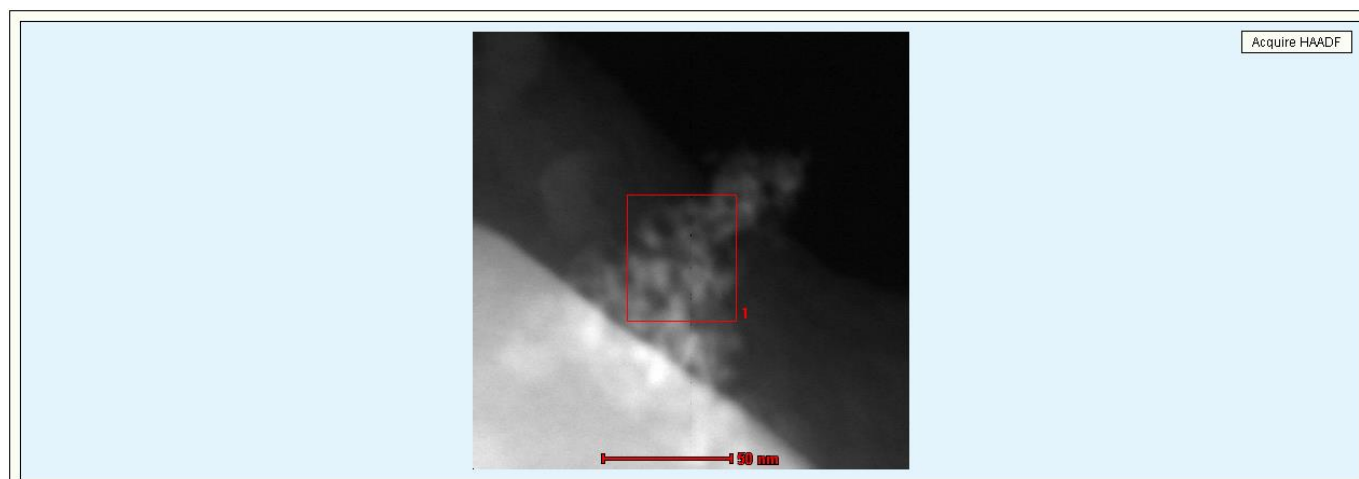


Figura A 9: Imágenes STEM y análisis EDX del compuesto 120NiO\_W150

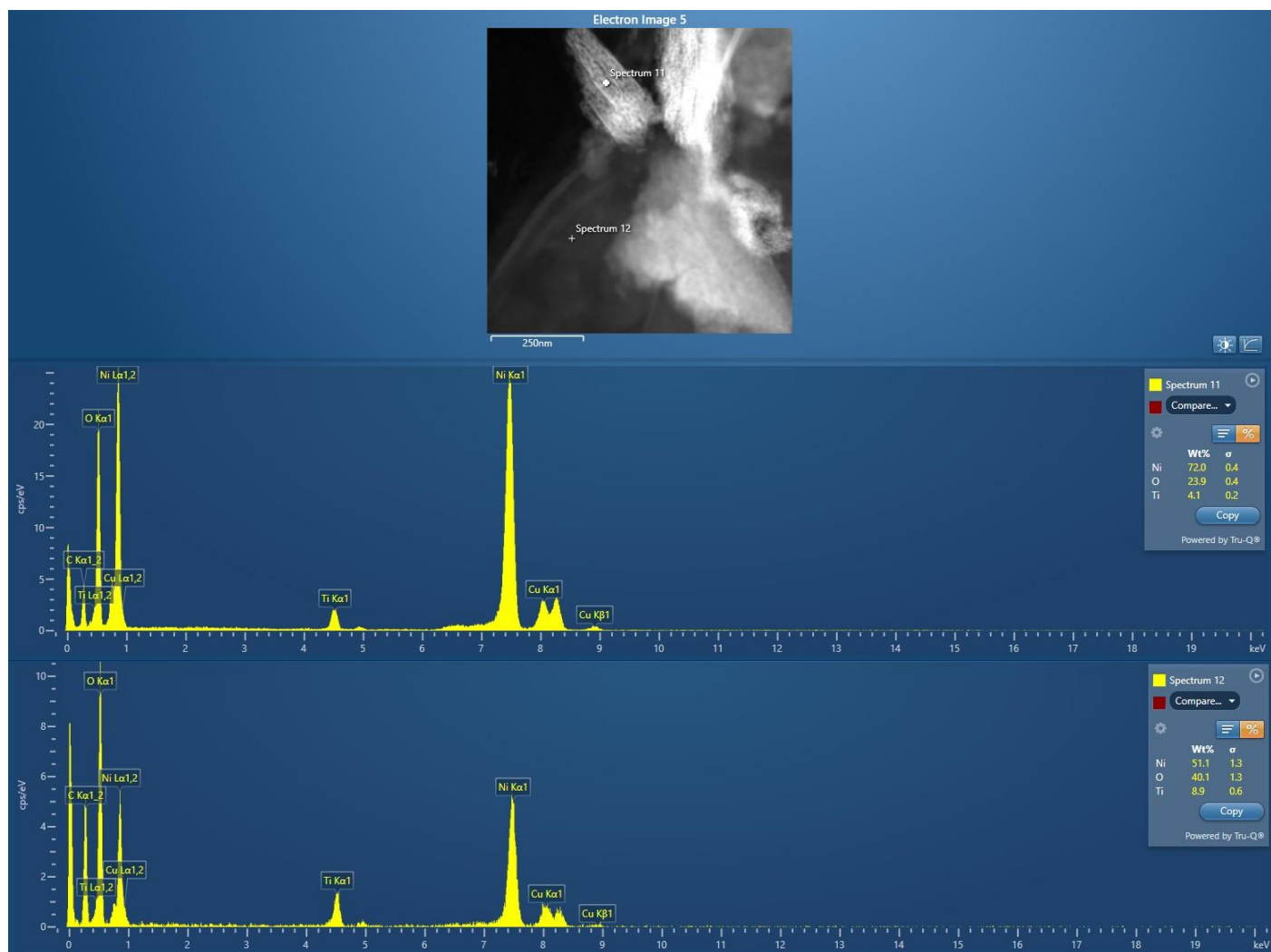


Figura A 10: Imagen STEM y análisis EDX del compuesto 25NiO75Sal-TiO<sub>2</sub>(50)

### 9.3.3 MOFs de cobalto

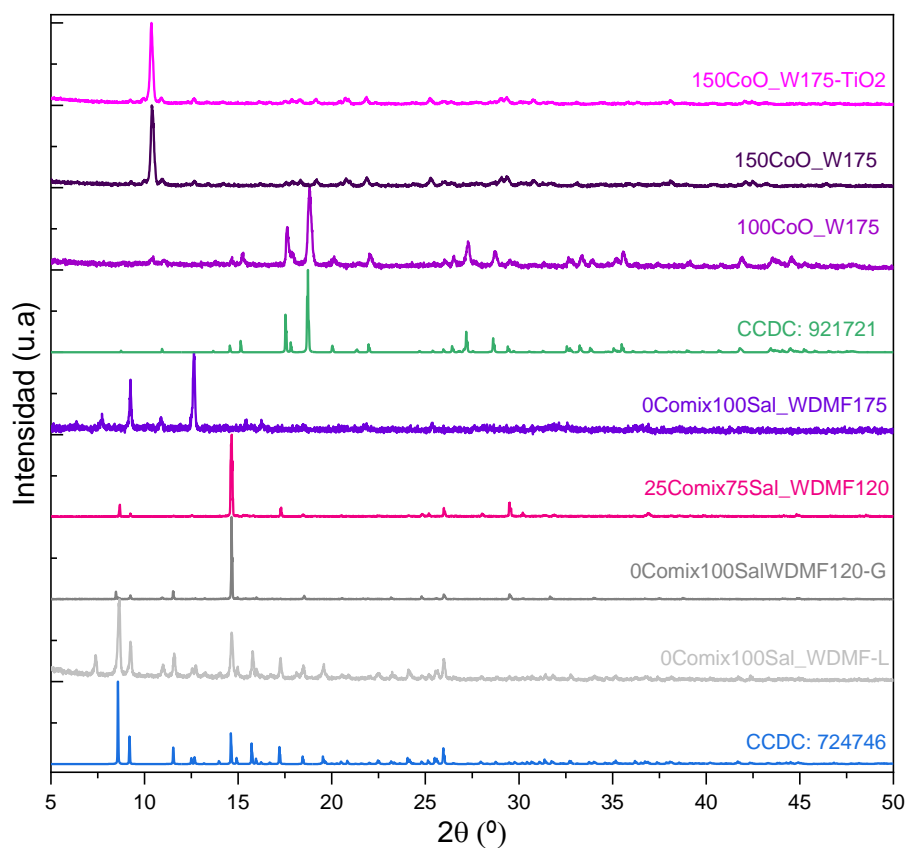


Figura A 11: Difractogramas de los productos obtenidos en las distintas pruebas de síntesis de MOFs de cobalto y comparación con los difractogramas obtenidos de las referencias bibliográficas

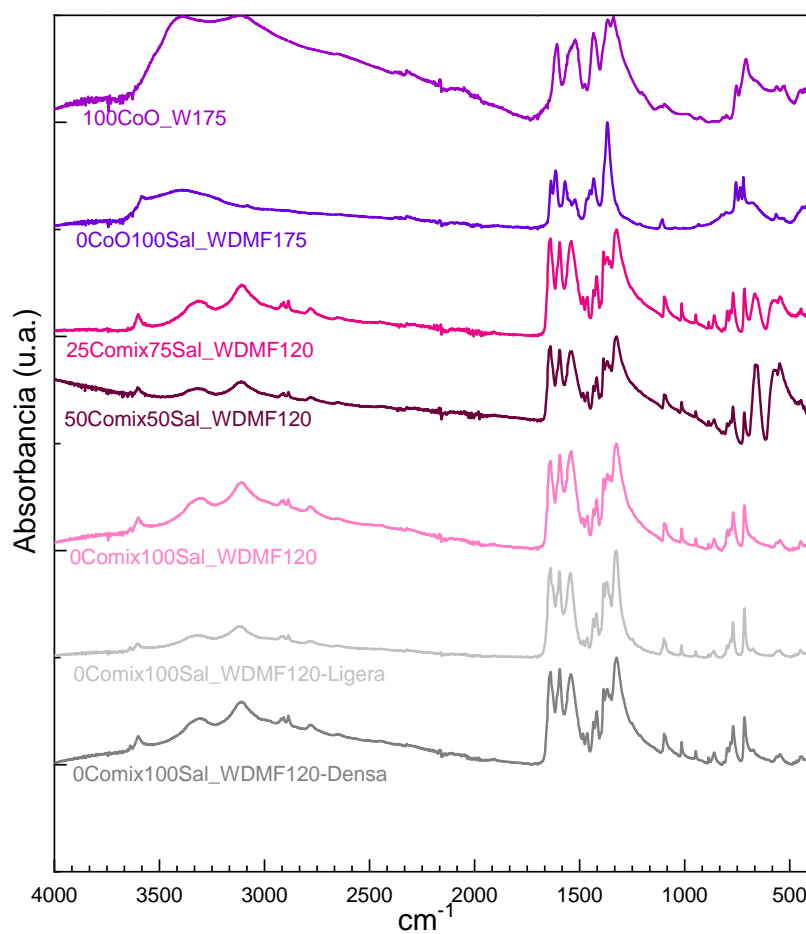


Figura A 12: Espectros de absorción FT-IR de las distintas pruebas de síntesis de MOFs de cobalto

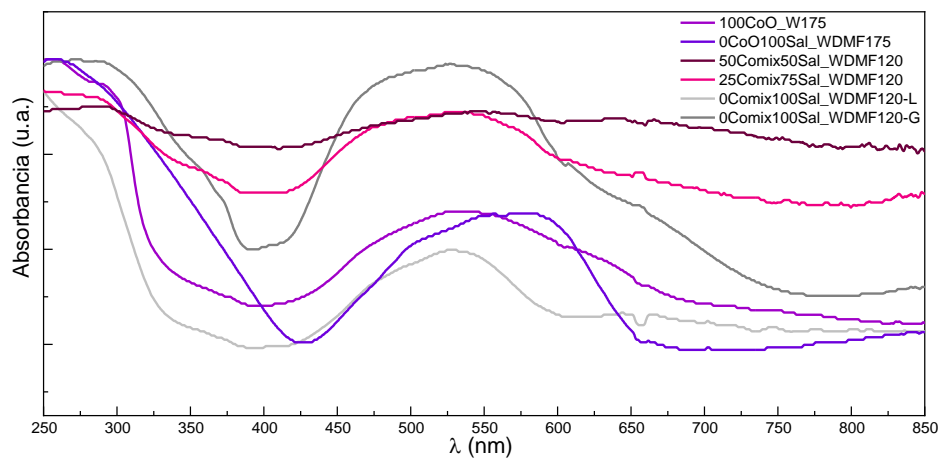


Figura A 13: Espectros de absorción aparente por espectroscopia de reflectancia difusa normalizados de las pruebas de las síntesis de cobalto

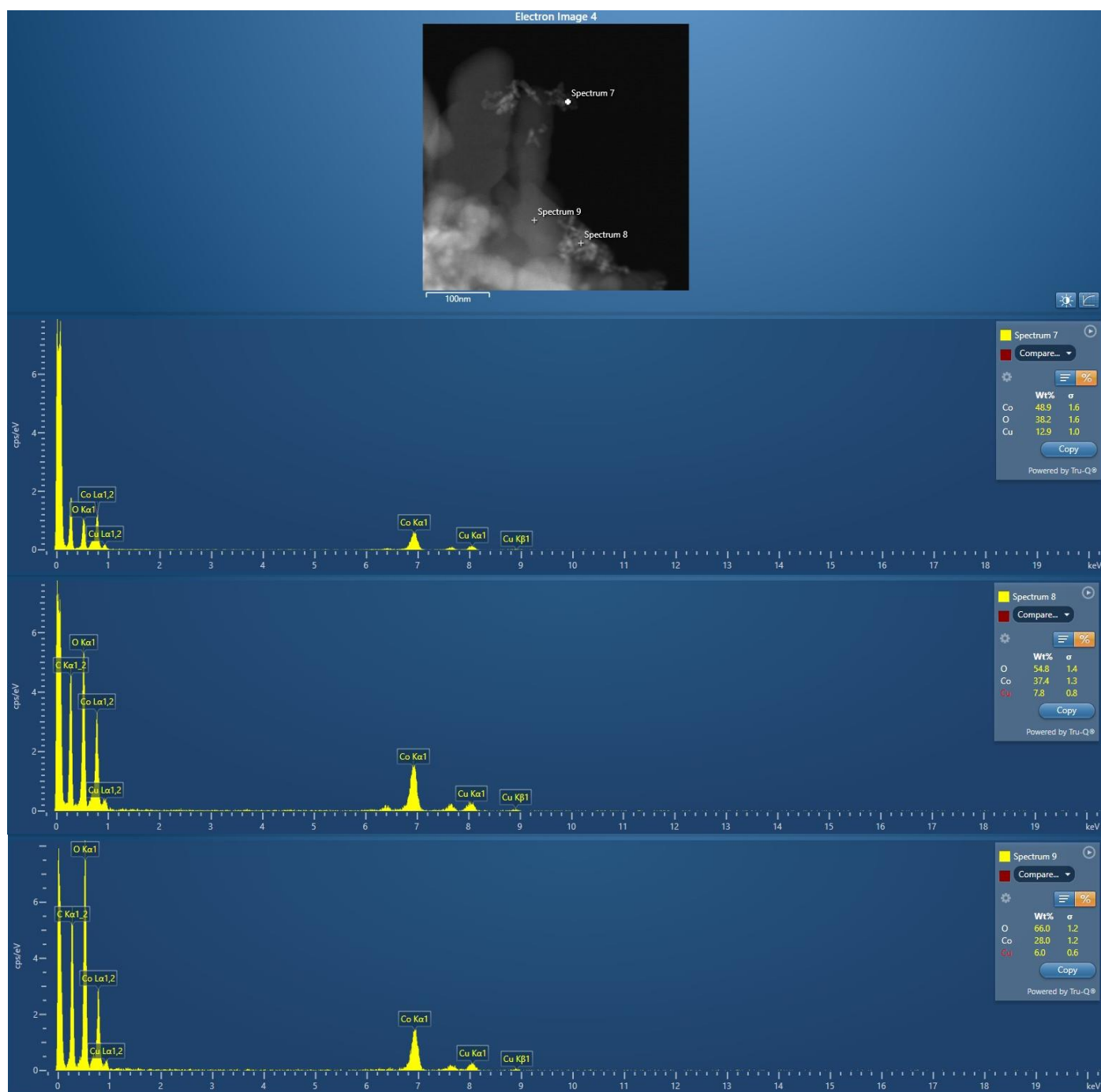


Figura A 14:Imagen STEM yaAnálisis EDX de 100CoO\_W175. Espectro 7, NP de CoO; espectro 8 y 9, MOF de cobalto

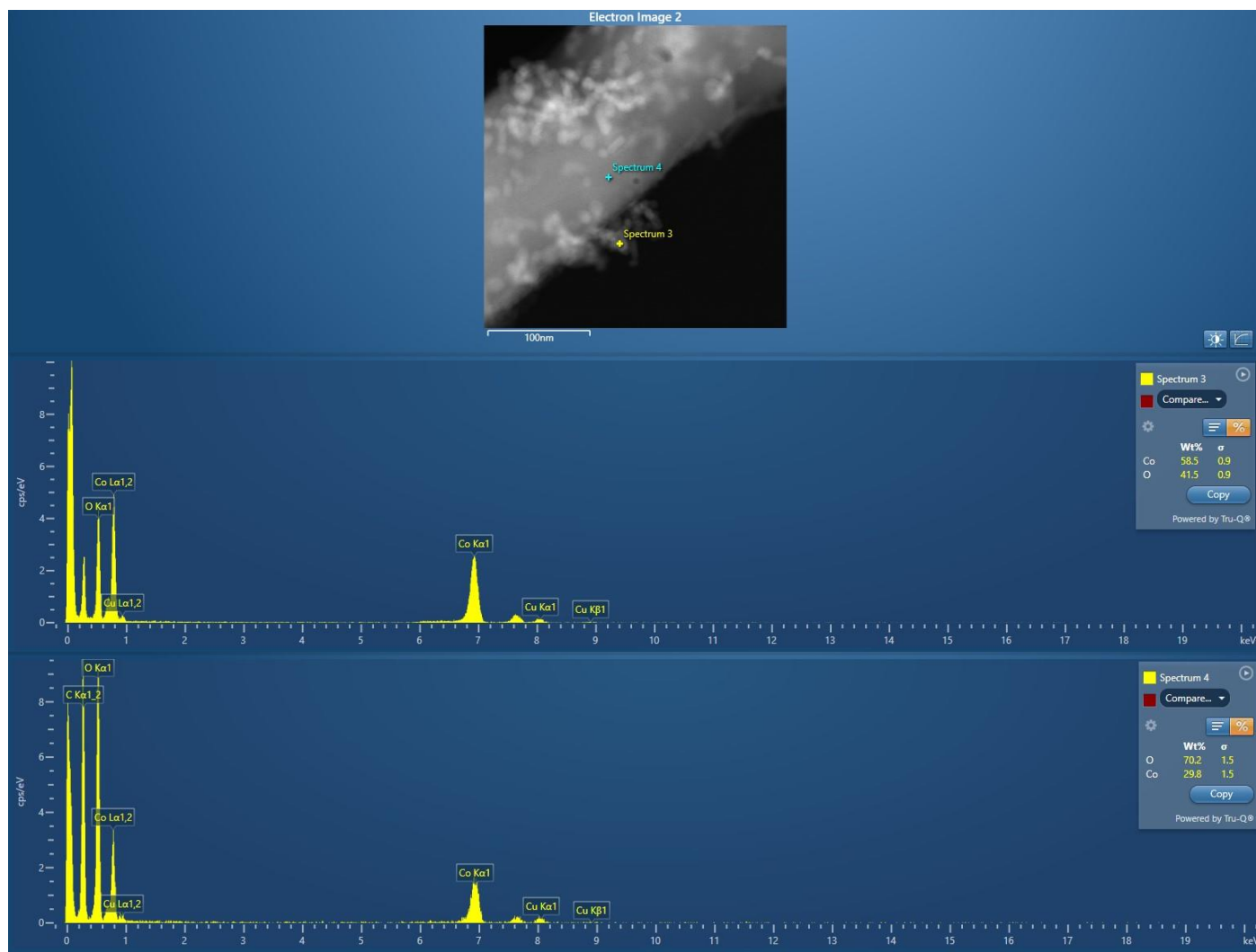


Figura A 16: Imagen STEM y análisis EDX de 150CoO\_W150. Espectro 3, NP de CoO; y espectro 4, MOF

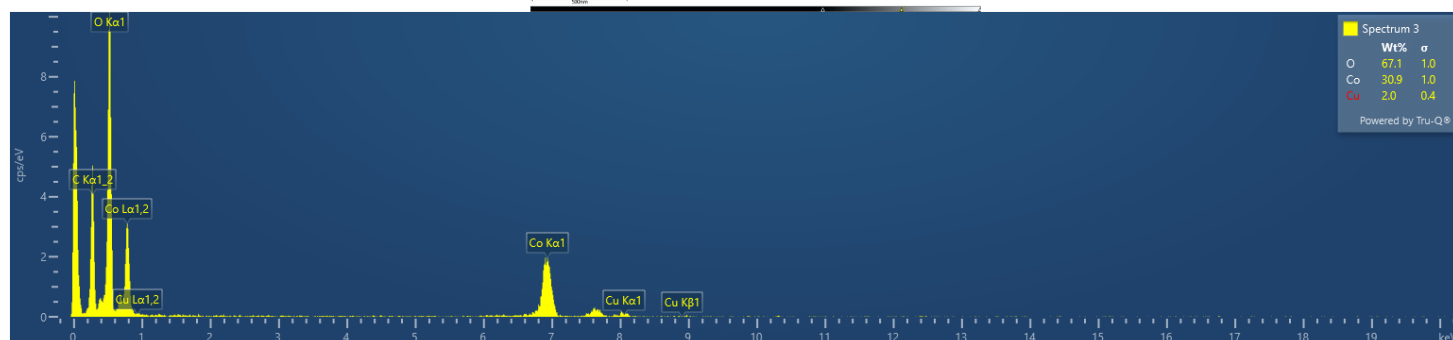
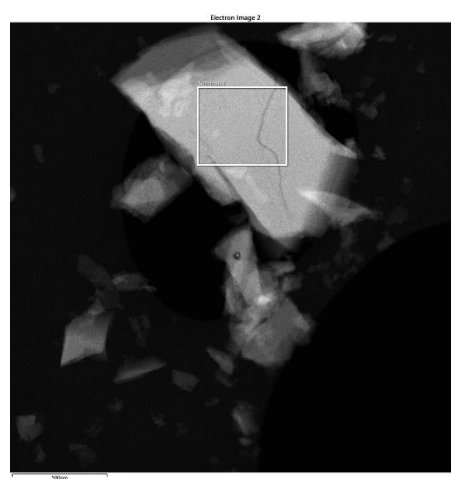


Figura A 15: Imagen STEM y análisis EDX de 0Comix100Sal\_WDMF120-G

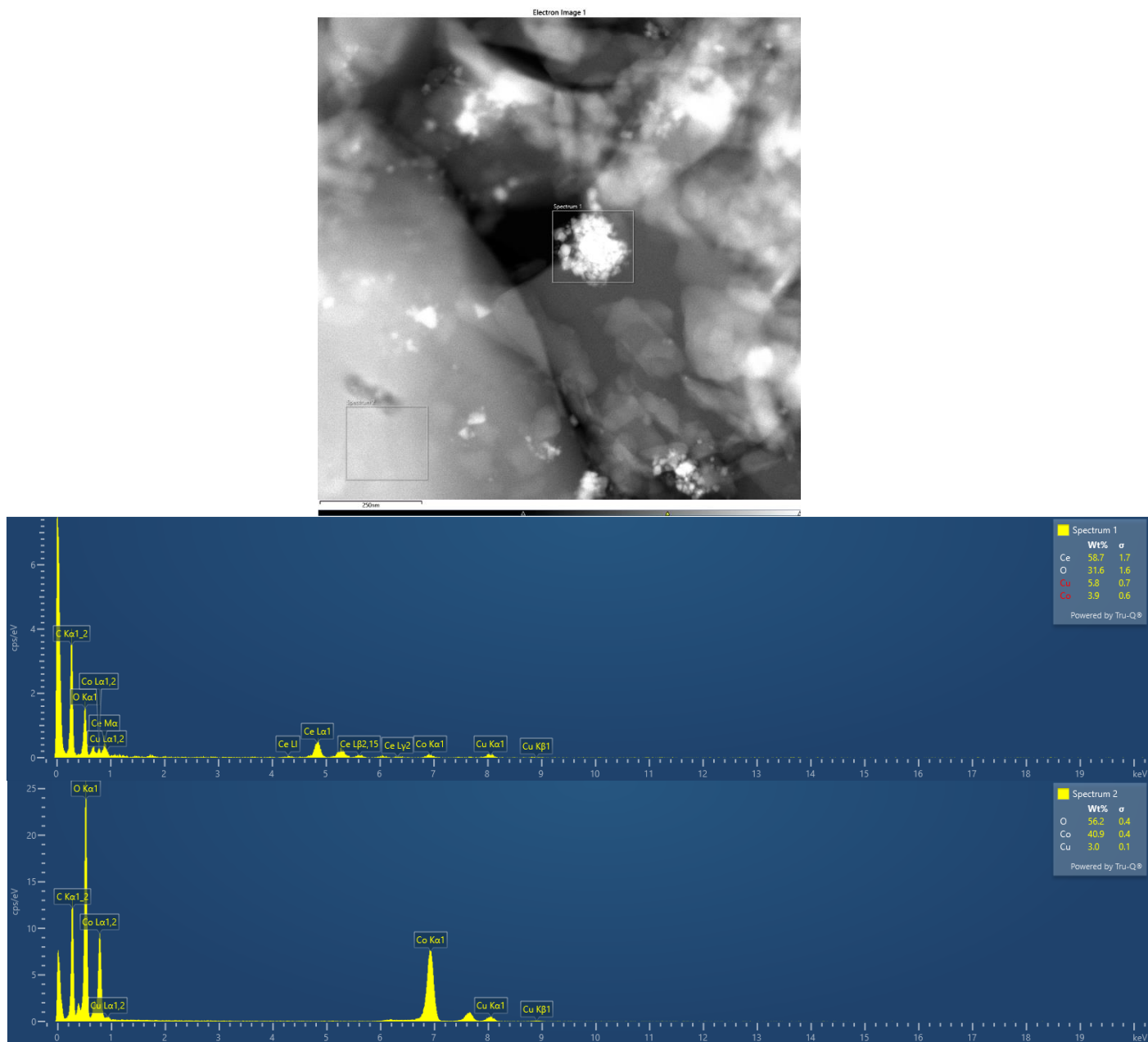


Figura A 17: Imagen STEM y análisis EDX de 0Comix100Sal\_WDMF120-L. Espectro 1, contaminación con ceria; y espectro 2, MOF



### 9.3.4 Evaluación de la actividad foto-termocatalítica

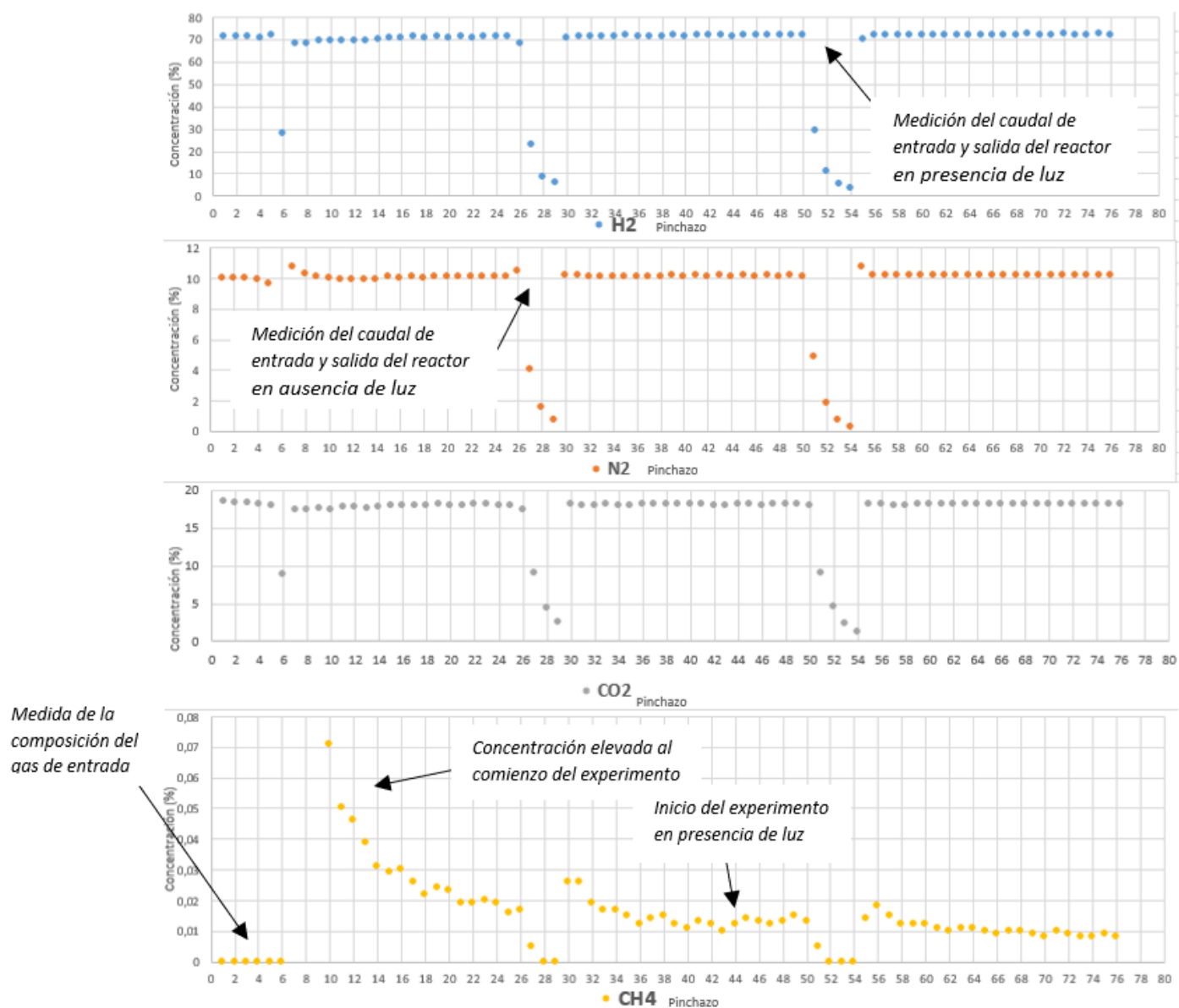


Figura A 18: Variaciones en la concentración de los gases durante un experimento de 4 horas en ausencia y presencia de luz